

HÖHERVINYLOGE FULVALENE

Synthesen und Studien zur Elektrocyclisierung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Otto Schweikert
aus Röttenberg

1980

HÖHERVINYLOGE FULVALENE

Synthesen und Studien zur Electrocyclisierung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Otto Schweikert
aus Röttenberg

1980

Dekan:	Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Referent:	Prof. Dr. H. Prinzbach
Korreferent:	Prof. Dr. G. Schill

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

19. Juni 1980



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Prinzbach,
danke ich herzlich für die Themenstellung, für zahlreiche
konstruktive Anregungen und kritische Gespräche sowie
für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. D. Hunkler
und Herrn Prof. Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) für
Kernresonanzspektren und ihre Hilfsbereitschaft bei der
Lösung spektroskopischer Probleme.

Mein Dank gilt ferner allen Kollegen, die mich bei der
Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Für die sorg-
fältige Durchsicht des Manuskripts danke ich meiner
Schwester Loni Schweikert.

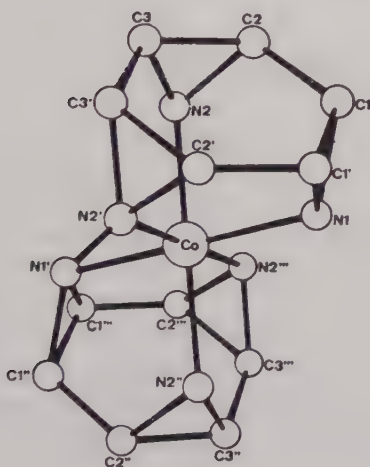
Meinen Eltern

"Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an
interessant zu werden, wo sie aufhört".

J. v. Liebig

Parallel zu den in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen habe ich mich unter anderem mit der Komplexierung von cis-Triaza-tris- σ -homobenzol mit unterschiedlichen Metallionen sowie mit der Chemie von "Homotroponen" beschäftigt.

Hier angeführt sei lediglich die von Dr. C. H. KRÜGER (Mülheim/Ruhr) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Co(III)-Komplexes.



Mit der Röntgenstrukturanalyse weiterer Komplexe abweichender Stöchiometrie beschäftigt sich Herr Dipl. Chemiker K. PIONTEK im Arbeitskreis von Dr. W. LITKE.

INHALT

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. PENTAFULVALENE	12
2.1. Pentafulvatriene	14
2.1.1. Versuche zur Kondensation von Dialdehyden mit Cyclopentadien	14
2.1.2. Synthesekonzeption für den gezielten Aufbau des E- und Z-Pentafulvatriengerüstes	15
2.1.3. Addition von Brom an 1,4-Diacetoxibutadien	17
2.1.4. E-Pentafulvatrien (<u>69b</u>)	18
2.1.5. Z-Pentafulvatrien (<u>69a</u>)	19
2.1.6. Stabilität und Eigenschaften der Pentafulvatriene	20
2.1.7. Spektroskopische Daten	21
2.1.8. Cycloadditionen (ADM) mit <u>69a,b</u>	23
2.2. Pentafulvatetraene	27
2.2.1. Z,Z-Pentafulvatetraen (<u>115</u>)	28
2.2.2. E,E-Pentafulvatetraen (<u>124</u>)	29
2.3. Pentafulvapentaen (<u>125a</u>)	32
2.4. Fulvadien aus p-Dioxen	34
2.5. Elektronenspektren der Pentafulvalene	36
2.6. Elektrocyclische Reaktionen von Tetraenen	40
2.7. Thermolyse der Pentafulvalene in Lösung	42
2.7.1. Thermolyse von <u>69a</u> in Gegenwart von Abfangreagenzien	44
2.7.2. Photolyse der Pentafulvalene	45
2.7.3. Gasphasenpyrolyse der Pentafulvatriene <u>69a,b</u>	46
2.7.4. Strukturaufklärung der Pyrolyseprodukte	47
2.7.5. Spekulation über die Genese des as- und s-Dihydroindacen-gerüstes bei der Pyrolyse von <u>69a,b</u>	
2.8. Diskussion	53
3. SESQUIFULVALENE	55
3.1. Synthesekonzeption für E- und Z-Sesquifulvatrien (<u>70b,a</u>)	56
3.2. Zweifache Vinylogisierung von Quadricyclanon	57
3.3. Thermische Isomerisierung von Methylenquadricyclananen und Quadricyclanon	60
3.3.1. Thermolyse von <u>205</u>	61

3.3.2.	Darstellung von <u>226a,b</u>	65
3.4.	E-Sesquifulvatrien (<u>70b</u>)	66
3.4.1.	Thermische Isomerisierung von <u>230</u>	67
3.4.2.	Versuche zur photochemischen Isomerisierung des Norbornadienderivats <u>237</u>	71
3.4.3.	Elektronenspektren der Sesquifulvalene	73
3.4.4.	Bestrahlung und Thermolyse von <u>70b</u> in Lösung	75
3.4.5.	Gasphasenpyrolyse von <u>70b</u> , <u>207a,b</u> und <u>230</u>	77
3.5.	Versuche zur Synthese des Z-Sesquifulvatriens (<u>70a</u>)	78
3.5.1.	Synthese und Thermolyse von <u>208</u> und <u>250</u>	78
3.5.2.	Synthese und Versuche zur Dehydrierung von <u>253</u>	82
3.6.	Versuche zur Synthese eines Z-fixierten Sesquifulvatriens	84
3.6.1.	Synthese der Z-fixierenden Brücke	84
3.6.2	Vorstufen für Z-fixiertes Sesquifulvatrien, Versuche zur thermischen und photochemischen Isomerisierung	86
4.	HEPTAFULVALENE	90
4.1.	Reduktive Dimerisierung von Cycloheptatrienacetaldehyd	91
4.1.1.	Umwandlung von <u>286a,b</u> in <u>291a,b</u>	94
4.1.2.	E-Heptafulvatrien (<u>71b</u>)	97
4.2.	Heptafulvadienin (<u>285</u>)	99
4.2.1.	Versuche zur partiellen Hydrierung von <u>285</u> und <u>287</u>	102
4.3.	Heptafulvadiendiin (<u>315</u>)	105
4.4.	Elektronenspektren der Heptafulvalene	107
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	109
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	113
7.	LITERATUR	199

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

E COOCH_3 Ms SO_2CH_3 Ts $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

ADM Acetylendicarbonsäuredimethylester

LAH Lithiumaluminiumhydrid

DC Dünnschichtchromatographie oder -chromatogramm

GC Gaschromatographie oder -chromatogramm

HPLC Hochdruck-Flüssig-Chromatographie oder -Chromatogramm

PSC präparative Schichtchromatographie

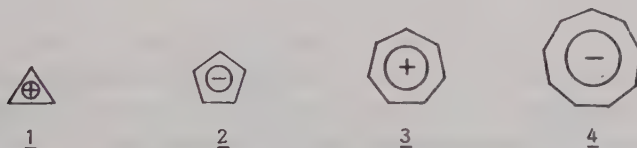
Weitere Abkürzungen erfolgen nach der "Anleitung zur Abfassung von Manuskripten für die CHEMISCHEN BERICHTE".

Für Modellbetrachtungen werden "Framework-Modelle" benutzt.

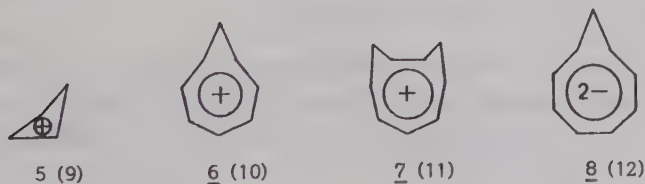
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Aus der theoretischen Behandlung chemischer Probleme resultieren häufig Konzepte, die Voraussagen über Reaktivität und Stabilität bislang noch unbekannter Verbindungen gestatten. Die hiervon ausgehenden Impulse stimulieren den präparativ orientierten Chemiker zu vielfältiger Aktivität, deren Ziel es ist, die Richtigkeit und Grenzen solcher Konzepte zu überprüfen. Dies führt einerseits zu einer Vertiefung und Weiterentwicklung der von der theoretischen organischen Chemie konzipierten Korrelationsmethoden, andererseits zu neuen oder verbesserten präparativen Methoden und erweiterten Kenntnissen von chemischen Reaktionsabläufen.

Beispiel "par excellence" ist die von E.HÜCKEL (1) aufgestellte Regel, nach der monocyclische, eben gebaute und vollkonjugierte Systeme mit $(4n+2)\pi$ -Elektronen einen Zustand besonderer Stabilität einnehmen. Diese qualitative Regel wurde in einer Vielfalt von Beispielen glänzend bestätigt: genannt seien das Cyclopropylium- 1 (2) und das Tropyliumkation 3 (3), das Cyclopentadienyl- 2 (4) und das Cyclononatetraenylanion 4 (5) sowie eine beträchtliche Anzahl an $(4n+2)$ - bzw. $(4n)$ -Annulenen (6,7).

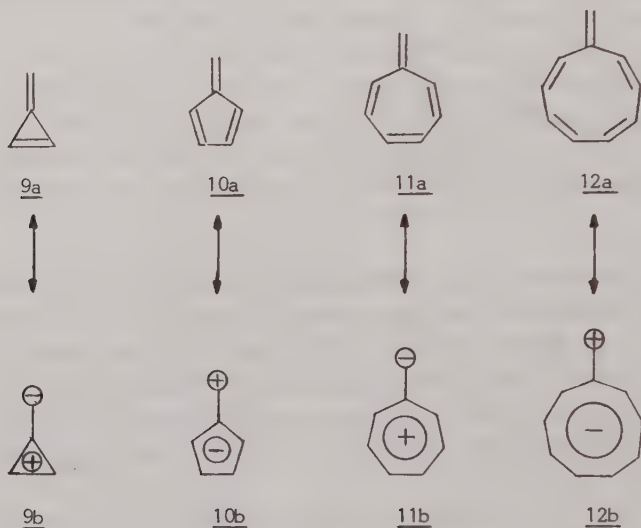


Hingewiesen sei auch auf die in jüngster Zeit formulierte Ausweitung auf Homoaromaten (8). Spektroskopisch weitgehend abgesicherte Beispiele sind die Ionen 5 - 8.



Für einige Zeit umstritten war die Frage, inwieweit diese einfachen quantenmechanischen Betrachtungen auch auf die Fulvene 9 - 12 mit gekreuzt konjugierten

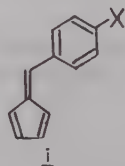
Strukturelementen übertragen werden können (13-16). Hauptmotivation zur Synthese waren grob vereinfachende HMO-Rechnungen, die für diese Moleküle aufgrund der Beteiligung der zwitterionischen Grenzstrukturen 9b - 12b eine beträchtliche Stabilität voraussagten (17).



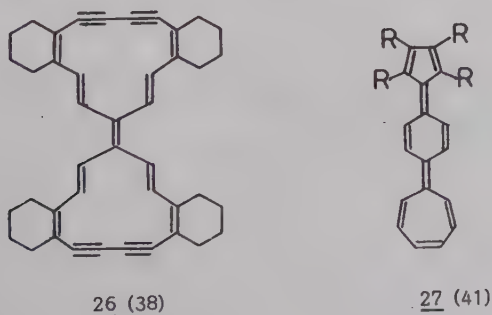
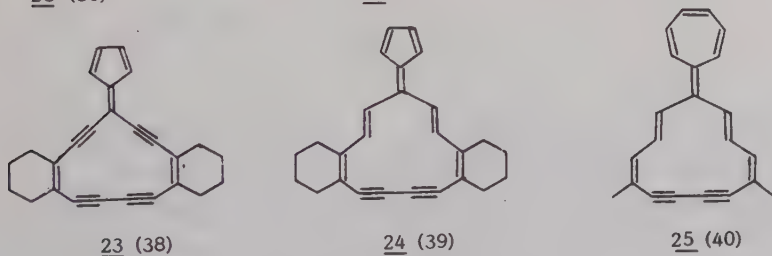
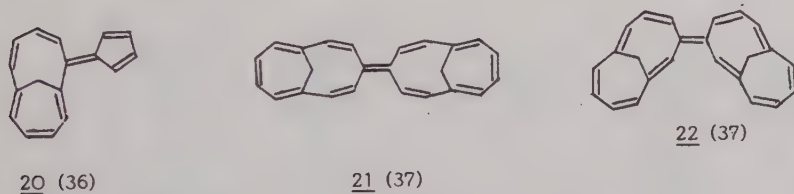
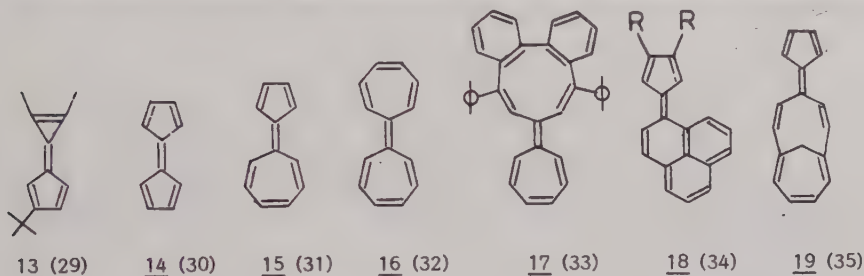
10 (18), 11 (19,20) und 12 (21) konnten in reiner Form isoliert werden. Es handelt sich um stark säure- und oxidationsempfindliche Kohlenwasserstoffe, die ein typisches, für Polyolefine charakteristisches Verhalten aufweisen. 9 widerstand bislang allen Syntheseversuchen, nur substituierte Vertreter sind bekannt (22). In Übereinstimmung mit neueren, verfeinerten Rechenverfahren (23,24) belegen Dipolmomentmessungen (Pentafulven: 0.42 D (25), Heptafulven 1.1 D (20b)), Röntgenstrukturanalysen (16a), PE- (26) und NMR-spektroskopische Untersuchungen* (27), daß Fulvene im Grundzustand weitgehend fixierte Doppelbindungen besitzen.

Fulvalene sind durch das gemeinsame Strukturmerkmal der gekreuzt konjugierten Anordnung der Doppelbindungen mit den Fulvenen nicht nur eng verwandt, sondern zeigen auch ähnliches chemisches Verhalten. Bekannt sind die Grundkörper von

*Neueste NMR-Studien demonstrieren, wie geringfügig bei 1 mit zunehmender Elektronendonatorwirkung des Substituenten X der Bindungsausgleich im Fünfring ist (28).

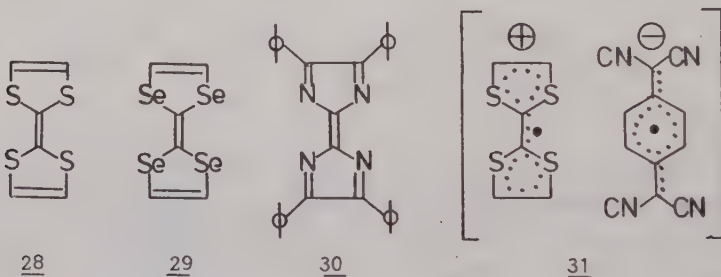


Pentafulvalen 14, Sesquifulvalen 15 und Heptafulvalen 16. Vom Triapentafulvalen und Heptanonafulvalen sind nur substituierte Derivate, z.B. 13 und 17, beschrieben. Triapfulvalen ist bislang auch nicht in Form von stabilisierten Derivaten bekannt. Auf weitere (18 - 26), zum Teil makrocyclische Fulvalene, die in jüngerer Zeit dargestellt wurden, sei an dieser Stelle hingewiesen. Ebenfalls zu den gekreuzt konjugierten Kohlenwasserstoffen zählen die "Quinarene", die sich formal von Fulvalenen durch Einschub eines p-quinoiden Ringes ableiten. Nur substituierte Ver-



treter, z.B. 27, sind beschrieben. Bei allen diesen gekreuzt konjugierten Systemen handelt es sich um Moleküle mit ausgesprochenem Polyencharakter, deren hohe Polymerisationstendenz bei der Synthese und Isolierung oft Schwierigkeiten bereitet.

Neben den rein carbocyclisch aufgebauten Fulvalenen beanspruchen in jüngster Zeit heteroanaloge Vertreter dieser Verbindungsklasse auf dem Gebiet der organischen Halbleiter enormes Interesse. Die derzeitige Forschung konzentriert sich auf die Pentafulvalene 28, 29 und deren zahlreiche Derivate (42,43). Den prominentesten Platz nimmt das erstmalig in unserer Arbeitsgruppe (42a,b) synthetisierte Tetra=thiofulvalen-System ein, das z.B. mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan einen Radikationen-Komplex bildet, der sich elektrisch und optisch wie ein eindimensionales Metall verhält (44). Dieser Komplex besitzt eine der höchsten Leitfähigkeiten von organischen Verbindungen. Ähnliche Eigenschaften weist das Selen-Analogon 29 auf (45). Nur am Rande sei auf das strukturell ähnlich gebaute Tetraazafulvalen-derivat 30 (46) hingewiesen.

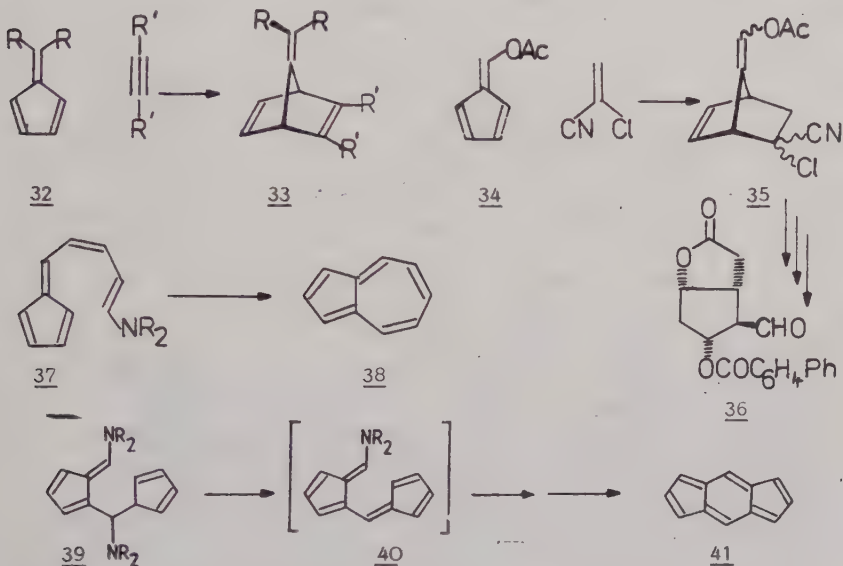


Ogleich die ursprüngliche Zielsetzung der Synthese von Fulvenen und Fulvalenen als Klasse von potentiell aromatischen Verbindungen, von unrichtigen Voraussetzungen ausging, ergaben sich eine Fülle von neuen Aspekten. Nur einige Beispiele seien im folgenden exemplarisch herausgegriffen:

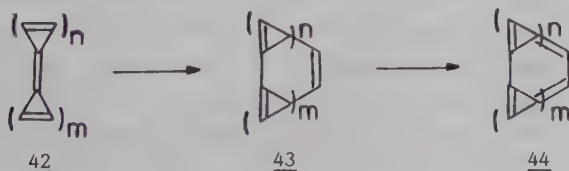
- 1) Einstieg in die Chemie substituierter Norbornadiene und Quadricyclane durch Diels-Alder-Addition (z.B. 32 $\rightarrow$ 33) (47).
- 2) Corey-Aldehyd 36, eine wichtige Schlüsselverbindung bei Prostaglandinsynthesen, ist einfach über eine mehrstufige Reaktionssequenz aus dem Acetoxifulven-Chloracrylnitril-Addukt 35 zugänglich (48).

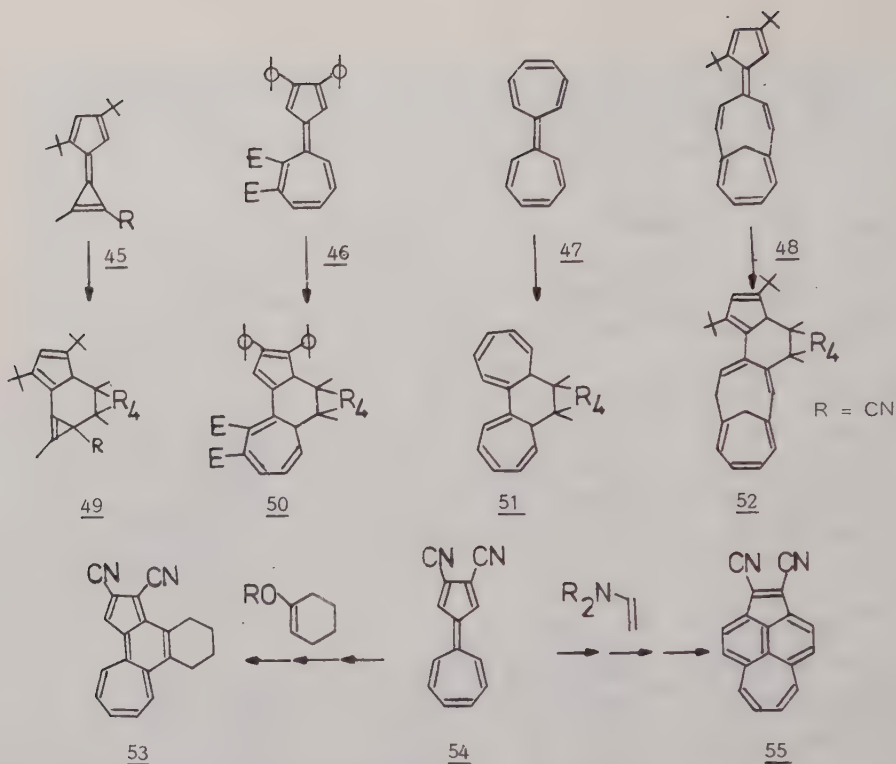
3) Azulensynthese nach K.HAFNER und K.ZIEGLER durch electrocyclischen Ring= schluß des Aminofulvens 37 (49).

4) Aufbau des s-Indacens 41 aus dem Pentafulven 39 (50).



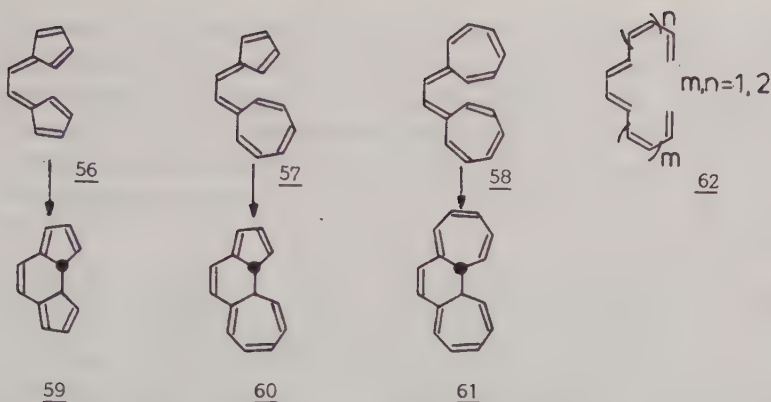
Erstmals intensiv verfolgt wurde in unserer Arbeitsgruppe die Chance, durch "αω-Cycloaddition" an Fulvalene Gerüste des Typs 43 aufzubauen, welche nur eine Dehydrierungsstufe von den angular anellierten π-Perimetermolekülen 44 entfernt sind. Beispiele sind die Cycloadditionen von 45 - 48 mit Tetracyanethylen (51 - 54). Als unwahrscheinlich muß allerdings ein konzentrierter Verlauf dieser Additionen angesehen werden. Hervorzuheben in diesem Zusammenhang ist die Synthese des Cyclohept [e]inden-Derivats 53 (55) aus Dicyanesquifulvalen sowie die Cycloaddition von 54 mit Enaminen, die über eine mehrstufige Reaktionssequenz zum substituierten Acepleiaden 55 (56) führt.





Parallel zu diesen α,ω -Cycloadditionen wurde auch die Möglichkeit verfolgt, analoge tricyclische Gerüste durch Elektrocyclisierung der entsprechenden vinylogen Fulvalene ("Fulvadiene") herstellen zu können. Bei 56 wurde eine solche thermische Cyclisierung zum ersten Mal gefunden (57, 63). Weitergehende Untersuchungen ergaben, daß die α,ω -Elektrocyclisierung auch beim Sesquifulvadien (58, 117) und beim Heptafulvadien (59) stereospezifisch (antarafacial) und perispezifisch ablaufende Prozesse unter Beteiligung von 12, 14 und 16 π -Elektronen sind.

Die bisherigen mechanistischen Befunde rechtfertigen es, diese Cyclisierungen als konzertierte Reaktionen anzusprechen. In der Bezeichnung α,ω -Elektrocyclisierung kommt zum Ausdruck, daß diese gekreuzt konjugierten π -Systeme in erster Näherung als lineare, durch zwei zusätzliche C-C-Einfachbindungen räumlich fixierte Polyene des Typs 62 aufgefaßt werden. Z.B. wäre 56 ein Dodekahexaen, welches in den 1, 12-Positionen, Anfang und Ende der Gesamtkette (α,ω), cy=

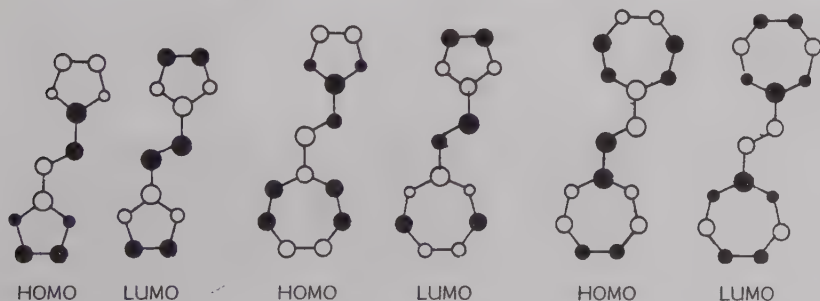


Tab. 1: Aktivierungsparameter der α, ω -Elektrocyclisierung von Fulvadienen.

	<u>56</u>	<u>57</u>	<u>58</u>
E_a^* (kcal/mol)	20.0	24.4	22.1
ΔH (kcal/mol)	19.4	23.3	21.4
ΔS^* (kcal/mol grad)	-9.0	-6.3	-11.3

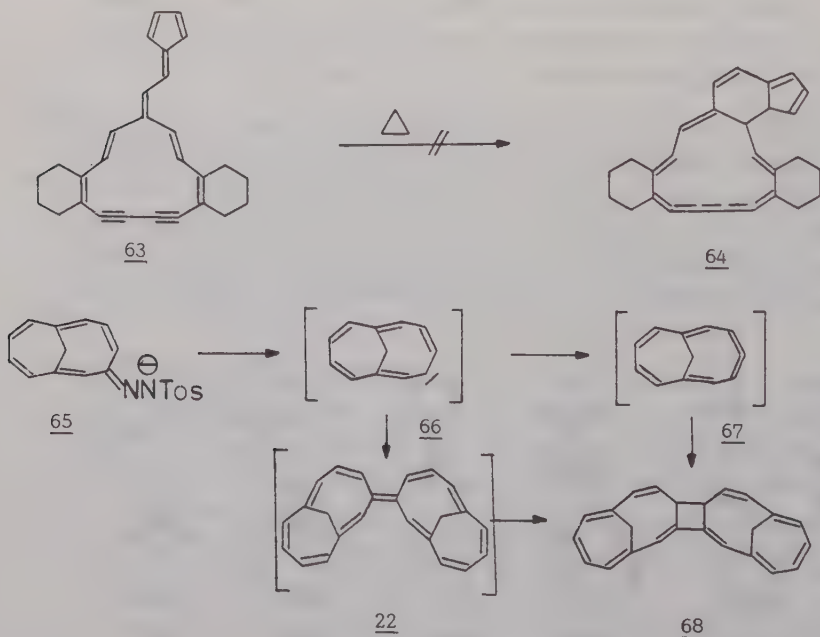
clisiert. In dieser Näherung sollten 56 und 58 als 12π bzw. 16π -Elektronensysteme nach den Regeln von WOODWARD und HOFFMANN (60) thermisch conrotatorisch, 57 als 14π -System thermisch disrotatorisch cyclisieren.

Um diese Symmetriebetrachtungen auf zuverlässigere Grundlagen zu stellen, wurden die Grenzorbitale (HOMO/LUMO) von J.MICHL et al (61) nach einer PPP-SCF-Methode berechnet. Die Grenzorbitale von 56 und 58 weisen in den α, ω -Positionen tatsächlich die gleichen Symmetrien auf wie die entsprechenden "Linearpolyene". Lediglich bei 57 ergibt sich für das LUMO ein abweichendes Symmetrieverhalten. 57 sollte sowohl thermisch als auch photochemisch disrotatorisch cyclisieren.

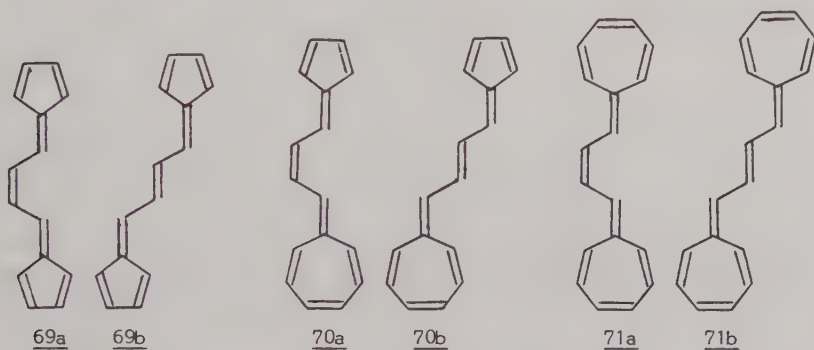


Die Quintessenz der bisherigen Untersuchungen an Fulvadienen besteht darin, daß 56, 57 und 58 mit den obengenannten kinetischen Daten, d.h. thermisch sehr leicht, unabhängig von den HOMO-Symmetrien einen conrotatorischen Ringschluß eingehen. Ganz offensichtlich sind sterische Gegebenheiten entscheidend. Photochemisch konnte in keinem Fall eine intramolekulare Reaktion beobachtet werden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß schnelle reversible Cyclisierungen stattfinden.

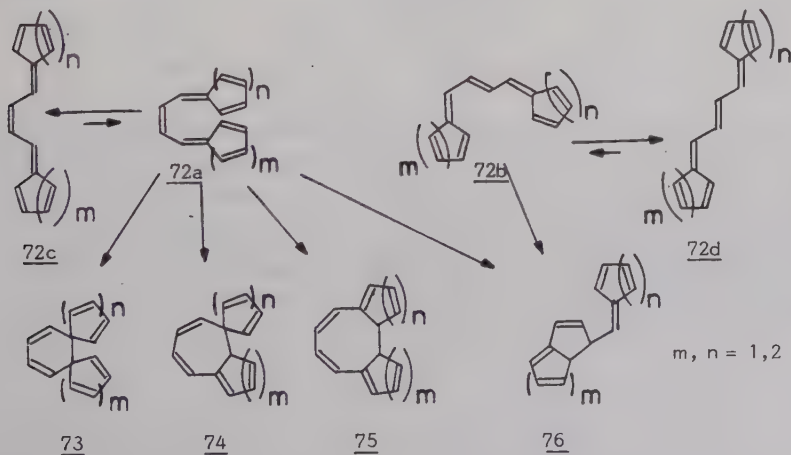
Während das thermische Verhalten von Penta-, Sesqui- und Heptafulvadien gründlich untersucht wurde, liegen nur spärliche Studien über Fulvadiene mit höherer Ringgliederzahl vor. Bei dem von F.SONDHEIMER et al.(38) dargestellten makrocyclischen Fulvadien 63 konnten bei der Thermolyse nur hochmolekulare Produkte identifiziert werden. Ob der angestrebte Ringschluß überhaupt nicht erfolgt, oder ob sich das mit Sicherheit sehr reaktive Kummulen dem Nachweis entzieht, ist nicht zu beurteilen. Thermodynamisch dürfte Struktur 64 wenig wahrscheinlich sein. Die Thermolyse von 65 liefert u.a. 68 (37). Als Erklärung wird von den Autoren eine elektrocyclische Reaktion des als Zwischenprodukt postulierten Hendecafulvalens 22 in Erwägung gezogen. Wahrscheinlicher erscheint jedoch eine Dimerisierung des Allens 67 zu 68.



Im Zusammenhang mit der auch theoretisch aktuellen Frage nach der Regioselektivität elektrocyclischer Prozesse in Polyenen und hier insbesondere nach der Zuverlässigkeit einfacher MO-Modelle haben wir unsere Untersuchungen auf die Klasse der "Fulvatriene" 69 -71 ausgedehnt. Mit dieser Vinylogisierung kommt eine zusätzliche Komplikation oder auch Erweiterung dadurch ins Spiel, daß diese Moleküle als E- bzw. Z-Isomere vorliegen.

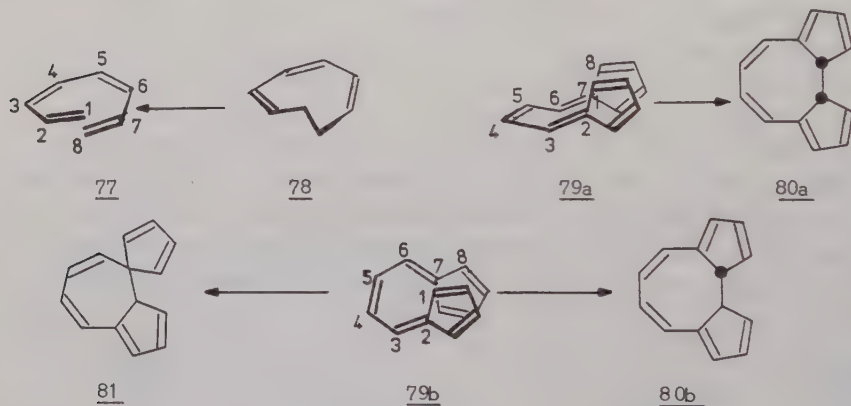


Fulvatriene stehen prinzipiell mehrere elektrocyclische Prozesse offen. In Betracht kommt die Bildung von Spiroverbindungen des Typs 73 und 74. Weitere an diesen Systemen denkbare Reaktionen sind die an vinylogenen Penta- und Heptafulvalenen beobachtbaren 8π - und 10π -Prozesse, die zu Dihydropentalen - (124) bzw. Dihydroazulenderivaten 76 (125) führen. Abgesehen von geometrischen Isomerisierungen sind dies bei E-Fulvatrienen die einzigen plausiblen Prozesse. Unser Interesse galt bevorzugt den α,ω -Cyclisierungen, die zu den Cyclooctatrienderivaten 75 führen sollten.



Einschlägige 8π -Elektrocyclisierungen von Octatetraenderivaten wurden von HUISGEN et al. (113) und jüngst auch von MARVELL et al. (114) beschrieben. Das wohl eindrucksvollste Beispiel ist (Z,Z)-1,3,5,7-Octatetraen, das sich nach einer Mitteilung von GOLDFARB et al. (111) bei 25°C mit einer Halbwertszeit von 23 sec in Cyclooctatrien umwandelt. Wie später detaillierter erörtert wird (s. 2.6), ist die Lage des Gleichgewichts Tetraen/Cyclooctatrien stark von der Natur endständiger Substituenten abhängig.

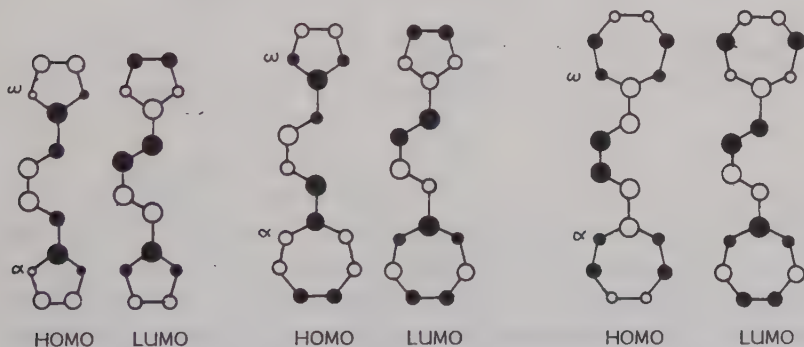
Wesentliche Unterschiede zwischen Z-Fulvatrienen und offenkettigen Tetraenen ergeben sich aus den unten skizzierten Modellbetrachtungen, die am Beispiel des Z-Pentafulvatriens näher erläutert werden sollen. Die helixförmige Konformation 77, die zum Übergangszustand der Octatetraen/Cyclooctatrien-Isomerisierung führt, erfordert vor allem eine Verdrehung der Einfachbindung 4-5 (am Modell abgeschätzt zu 30 - 50°), während die Bindungen 2-3 und 6-7 nur geringfügig (0 - 30°) tordiert werden müssen. Eine vergleichbare Konformation stößt beim Z-Pentafulvatrien auf Komplikationen, da die entsprechenden C-Atome durch erheblich schwerer tordierbare Doppelbindungen verknüpft sind. Übrig bleibt die energetisch günstig erscheinende Helix 79b, bei der die Einfachbindungen 3-4 und 5-6 verdreht sind. Im Übergangszustand nähern sich die Zentren 1 und 7, so daß diese Konformation kaum für eine α,ω -Cycloaddition zu 80b in Frage kommt. Eher möglich erscheint ein 10π -Prozess zur Spiroverbindung 81. Ebenfalls durch Torsion um diese Bindungen resultiert die stärker entkoppelte Konformation 79a, bei der eine suprafaciale α,ω -Cycloaddition möglich wäre.



nende Helix 79b, bei der die Einfachbindungen 3-4 und 5-6 verdreht sind. Im Übergangszustand nähern sich die Zentren 1 und 7, so daß diese Konformation kaum für eine α,ω -Cycloaddition zu 80b in Frage kommt. Eher möglich erscheint ein 10π -Prozess zur Spiroverbindung 81. Ebenfalls durch Torsion um diese Bindungen resultiert die stärker entkoppelte Konformation 79a, bei der eine suprafaciale α,ω -Cycloaddition möglich wäre.

Im Vergleich zu den Fulvadienen muß bei der Ausbildung eines Achtringes aus Z-Fulvatrienen mit höheren Aktivierungsparametern gerechnet werden. Um eine für den Ringschluß geeignete Konformation zu erhalten, sind in den laut Modell stabilsten Vorzugskonformationen 72c zwei Rotationen um Einfachbindungen (mit partiellem Doppelbindungscharakter) erforderlich. Bei Fulvadienen genügt eine Drehung um die mittlere Einfachbindung. Mit weiteren Komplikationen ist durch die bei thermischer Belastung von Polyenen im allgemeinen leicht möglichen geometrischen Isomerisierung in die stabilere E-Form zu rechnen.

Nach dem vorne erwähnten Rechenverfahren wurden von J. MICHL et al. (61) auch die Grenzorbitale der Fulvatriene ermittelt. Auch hier gilt, daß die simple "Linearpolyennäherung" zu den gleichen Prognosen führt. Die Symmetrien der Grenzorbitale fordern für 69a und 71a thermisch eine disrotatorische, photochemisch eine conrotatorische $\alpha\omega$ -Cyclisierung. Abweichungen ergeben sich bei 70a, bei dem dieser Prozess sowohl thermisch als auch photochemisch conrotatorisch ablaufen sollte.

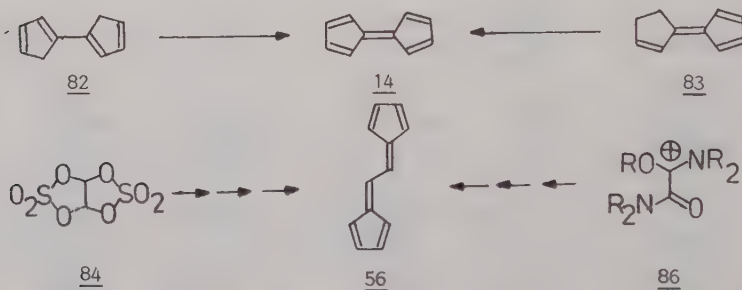


Ziel dieser Arbeit war es zuerst einmal, Synthesen für Fulvatriene zu entwickeln. Eine besondere Problematik ergibt sich aus der Z/E-Isomerie. E-Isomere erscheinen leichter zugänglich, während bei der gezielten Synthese der Z-Isomeren mit größeren Schwierigkeiten gerechnet werden muß. Bei der Synthese ist ferner zu beachten, daß von den vielen, dem Organiker zur Verfügung stehenden Methoden insbesondere im letzten Reaktionsschritt nur jene brauchbar sind, die der notorischen Instabilität bzw. Reaktivität dieser Polyolefine Rechnung tragen.

Der zweite wichtige Aspekt betrifft das thermische und photochemische Verhalten der Fulvatriene und hier ganz besonders die Periselektivität elektrocyclischer Prozesse. Die Produkte von α,ω -Cycloadditionen kämen als potentielle Vorläufer für neuartige, angular anellierte, nicht benzoide π -Perimetermoleküle in Betracht.

2. PENTAFULVALENE

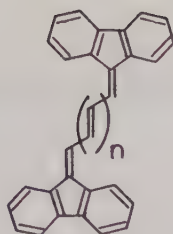
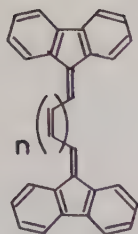
Unsubstituiertes Pentafulvalen 14 war erstmals von DOERING und MATZNER (30) über das als Zwischenprodukt fassbare 1,5-Dihydrofulvalen 82 synthetisiert worden. 14 ist extrem instabil und nur in hochverdünnter Lösung ($<10^{-2}$ molar) haltbar. Alternativ ist 14 auch durch Oxidation des 1,2-Dihydrofulvalens 83 zugänglich (62). Pentafulvadien 56 wurde in unserem Arbeitskreis von H. SAUTER (57, 63), ausgehend von Glyoxalsulfat, in einer Gesamtausbeute von 3-6 % dargestellt. Umständlicher ist eine von K. HAFNER et al. (64) gefundene Reaktionssequenz mit 86 als Ausgangsprodukt.



Von den höheren Vinylogen des Pentafulvalens ($n = 1, 2, 3$) sind nur benzoanellierte Derivate bekannt. Polyenoide dieses Typs dienen in erster Linie als Testobjekte für "π-theoretische" Rechenverfahren (66). Bei der Anellierung mit Benzolkernen gehen die typischen Eigenschaften des Fulvalengerüsts verloren, vor allem die potentielle Fähigkeit zu α,ω -Elektrocyclisierungen.

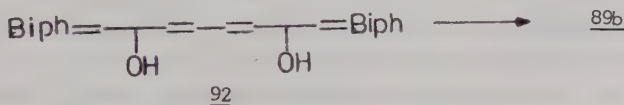
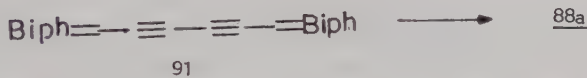
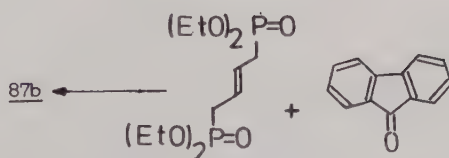
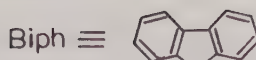
Z-Bis(phenylen)-hexatrien 87a wurde 1960 von R. KUHN durch Lindlar-Hydrierung des Kummulens 90 dargestellt (67). Für das E-Isomere 87b stehen weitere Synthesewege zur Verfügung (68a, 68b). Am einfachsten erhält man es über eine Wittigreaktion aus Fluorenol (68c).*

* Fußnote: s. nächste Seite.



n=1 : 87a
n=2 : 88a
n=3 : 89a

87b
88b
89b



Noch höhere Vinyloge dieser Verbindungsklasse wurden 1969 von H.FISCHER publiziert (66). Partielle Hydrierung von 91 ergibt Z,Z-88a, das photochemisch in 88b überführt werden kann. All-trans 89b erhält man, wenn man das Diol 92 mit SnCl_2 in Gegenwart von Salzsäure behandelt. Weitere Isomere dieses Dekapentaens sind nicht bekannt.

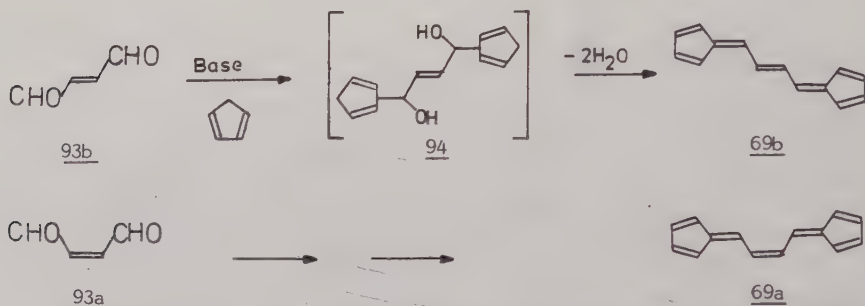
* Fußnote der vorangehenden Seite:

Ein stereochemisch nicht näher spezifiziertes Bis(indenyliden)-hexatrien konnte vor kurzem über eine Carbendimerisierung dargestellt werden (207).

2.1. Pentafulvatriene

2.1.1. Versuche zur Kondensation von Dialdehyden mit Cyclopentadien

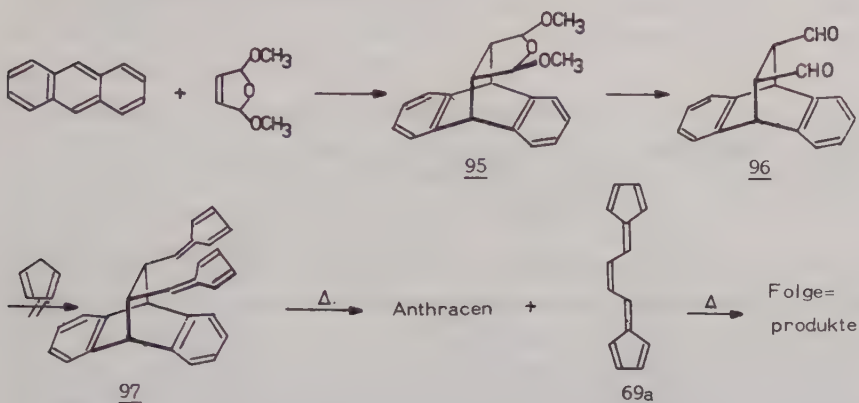
Formal sollten die beiden Fulvatriene 69b und 69a durch Kondensation zweier Moleküle Cyclopentadien mit Fumar- 93b bzw. Maleindialdehyd 93a entstehen.



Beim Versuch, den leicht zugänglichen Fumardialdehyd (69) durch konventionelle "Thiele=kondensation" (4) mit Cyclopentadien (E thanol/Na-Ethylat) in 69b zu überführen, konnten nur braun-schwarze Verharzungsprodukte nachgewiesen werden. Einer der Gründe für das Mißlingen dieses Versuchs liegt sicherlich in der extremen Labilität des Fumardi=aldehyds gegenüber Basen (70). Variation der Basen – Triethylamin, Piperidin und DBU (in Ethanol), sowie KOH (in Methanol) und K-t-Butylat (in THF) – führten zu dem=selben Resultat. Die Umsetzungen wurden jeweils bei -20 , 0 und 20°C durchgeführt. In keiner Phase der Reaktion konnte im DC ein Produkt nachgewiesen werden, das auf die Bildung von 69b hingedeutet hätte.

Etwas mehr erfolgversprechend erschien die Umsetzung von 93b mit dem wesentlich reaktiveren Cyclopentadienylmagnesiumbromid. Das Grignardreagenz setzte sich bei -40 – -50°C rasch mit 93b um, wobei beträchtliche Mengen an polymeren Produkten anfielen. Nach extraktivem Aufarbeiten und Behandlung des Extrakts mit Triethylamin erhielt man eine rote Lösung, aus der chromatographisch violette Nadelchen isoliert werden konnten. UV- und Massenspektrum stimmten mit dem später auf effizienterem Wege dargestellten 69b überein. Gänzlich unbefriedigend ist die mikroskopische Aus=beute von ca. 0.005% , die auch durch Veränderung der Reaktionsbedingungen und Ver=wendung anderer Basen zur Eliminierung von Wasser aus 94 nicht gesteigert werden konnte. Von analogen Versuchen mit Maleindialdehyd (71) wurde Abstand genommen.

Als relativ basenstabil erwies sich der leicht über eine Diels-Alder-Reaktion zugängliche Dialdehyd 96 (Gesamtausbeute: 39 %).



Kondensation dieses verkappten Maleindialdehyds mit Cyclopentadien sollte 97 ergeben. Eine Retrodienspaltung – in der Regel unter relativ drastischen Bedingungen (72) – sollte zum Fulvatrien 69a oder dessen thermischen Folgeprodukten führen.

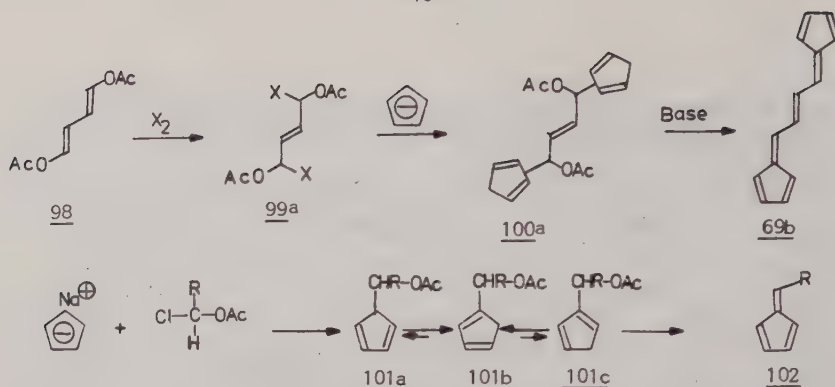
Enttäuschend verliefen auch hier die Versuche. Zwar setzte sich 96 mit Cyclopentadien in Gegenwart verschiedener Basen unter Variation der Reaktionsbedingungen rasch um, jedoch konnte im DC außer polymerem Material kein neues Produkt identifiziert werden. Der Umsetzung des Dialdehyds mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid und anschließender Behandlung des Rohprodukts mit Basen war ebenfalls kein Erfolg beschieden.

2.1.2. Synthesekonzeption für den gezielten Aufbau des E- und Z-Pentafulvatriengerüsts.

Aus den bisher geschilderten Versuchen folgt, daß die Thielekondensation von Dialdehyden zur Synthese vinyloger Pentafulvalene nicht geeignet ist. Wir suchten deshalb nach geeigneten Derivaten von Fumar- bzw. Maleindialdehyd.

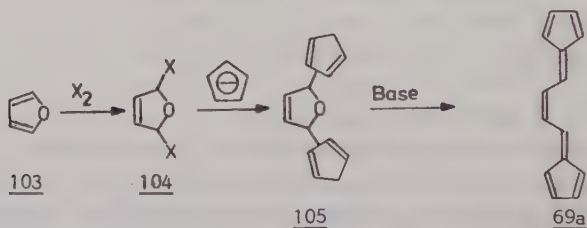
Eine für den Aufbau von 69b in Betracht kommende Ausgangsverbindung wäre (E,E)-1,4-Diacetoxibutadien. Die thermodynamisch begünstigte 1,4-Addition von Halogen an 98 sollte 99a, Substitution durch Cyclopentadienid 100a ergeben, welches schließlich basenkatalytisch in das E-Pentafulvatrien 69b überführbar sein sollte.

Dieses Konzept beruht auf einer von NEUENSCHWANDER et al.(73) entwickelten Methode zur Synthese von substituierten Pentafulvenen. Aus 1-Chloralkylacetaten und Na-

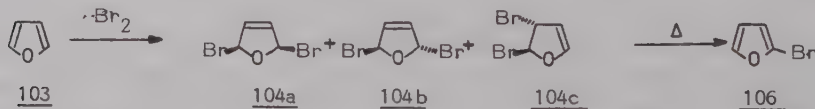


Cyclopentadienid erhält man die Acetoximethyl-cyclopentadiene 101a-c als Tautomeren=gemische, die nicht isoliert werden, sondern mit tertiären Aminen in guten Ausbeuten in Fulvene umgewandelt werden.

Ideale Voraussetzungen für die Synthese des Z-Pentafulvatriens 69a bietet Furan, von dem bekannt ist, daß es Halogen (Brom) bevorzugt in 2,5-Position addiert.



In der älteren Literatur wird 2,5-Dibrom-2,5-dihydrofuran 104 als reaktives Zwischen=produkt betrachtet (74). Ein direkter spektroskopischer Nachweis dieser instabilen Spezies konnte erst kürzlich erbracht werden (75). Addition von Brom an Furan in Schwe= felkohlenstoff bei -50°C ergibt ein Gemisch von 2,5- und 2,3-Dibromdihydrofuranen. ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte man ein Isomerenverhältnis von 104a : 104b : 104c = 56 : 24 : 20. Die Bromaddukte sind äußerst labil und nicht isolierbar. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur gehen sie in 2-Bromfuran über.



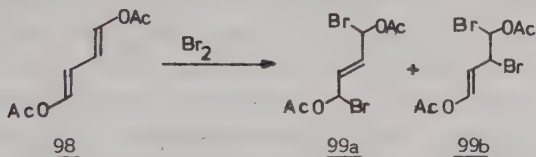
Ebenfalls in der Literatur beschrieben ist die Umsetzung von α -Halogenethern mit Grignard- und lithiumorganischen Verbindungen, eine Methode, die zur Knüpfung von C- C- Bindungen hervorragend geeignet ist (76).

2.1.3. Addition von Brom an 1,4-Diacetoxibutadien

1,4-Diacetoxibutadien läßt sich leicht in größeren Mengen aus Cyclooctatetraen herstellen (77). Als Halogen wählten wir aus Gründen der leichteren Dosierbarkeit Brom. Wichtig im Hinblick auf optimale Ausbeuten an E-Fulvatrien ist, ob sich Brom bevorzugt in 1,2 oder 1,4-Position an 98 addiert.

Die Frage, ob bei 1,4-disubstituierten Butadienen 1,2- oder 1,4-Addition eintritt, hängt weitgehend von den äußeren Bedingungen, insbesondere von Temperatur und Lösungsmittel sowie vom Mesomeriebeitrag der endständigen Reste ab (78). In der Regel entstehen Gemische: das thermodynamisch stabilere 1,4-Addukt bei höheren Temperaturen, das 1,2-Derivat unter kinetischer Kontrolle.*

Wenig erfolgreich war die Umsetzung von 98 mit Brom bei Raumtemperatur (Ausbeute: ca. 30 %). Vermutlich führen die bei der Halogenierung freiwerdenden Säurespuren zu einem hohen Anteil an polymerem Produkt. Wesentlich bessere Ausbeuten (90 %, Rest Polymere) erzielte man, wenn man die Reaktion bei -60°C in Methylenchlorid durchführte. Chromatographische Reinigung ergab die Bromaddukte als gelbstichiges, leicht zersetzliches Öl. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben sind praktisch unabhängig von der Temperatur und dem Lösungsmittel, in dem die Umsetzung durchgeführt wurde.

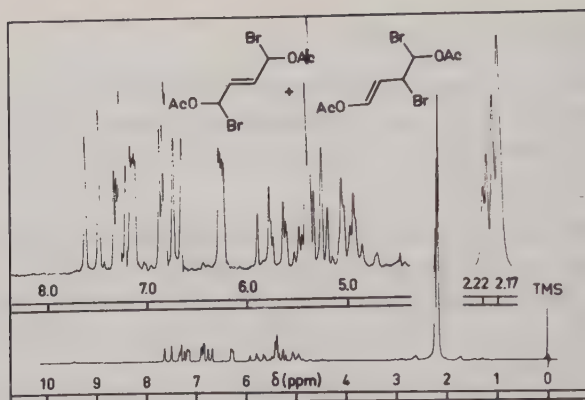


Es handelt sich um kein einheitliches Produkt. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 1) entnimmt man mindestens 4 verschiedene Acetat-Signale zwischen $\delta = 2.17 - 2.22$ ppm. Aufgrund des komplexen Spektrums im Bereich von $4.86 - 7.58$ ppm (Olefine, $=\text{CHCHBrOAc}^{**}$ und $-\text{CHBrOAc}^{**}$) nehmen wir an, daß es sich im wesentlichen um ein Gemisch aus 99a und 99b handelt, die jeweils 2 Diastereomere bilden können.

Chromatographisch ließ sich das Gemisch nicht weiter auftrennen. Aussagen über das Isomerenverhältnis können nicht gemacht werden. Eine Äquilibrierung zugunsten eines höheren Anteils an 1,4-Addukt konnte nicht erreicht werden. Beim Erhitzen einer Lösung von 99a,b in Chloroform trat ab ca. 60°C rasch Verharzung ein, ohne daß $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eine Veränderung festgestellt werden konnte.

* Von den Dibromiden des Butadiens ist die 1,4-Verbindung thermodynamisch stabiler. Bei Raumtemperatur lagert sich 3,4-Dibrombuten-1 langsam in 1,4-Dibrombuten-2 um. Bei 100°C geht jedes Isomere rasch in eine Gleichgewichtsmischung aus 80 % 1,4- und 20 % 1,2-Derivat über (79).

** Die Signallagen dieser Protonen wurden anhand von Tabellen (80) abgeschätzt zu: $\delta = 6.85$ und 6.10 ppm.

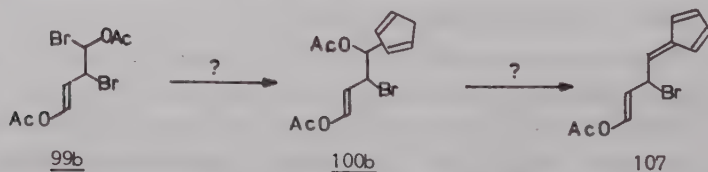


$\delta = 7.58(d, J=8.5\text{Hz}),$
 7.37-7.12(m),
 6.91-6.67(m),
 6.32-6.25(m),
 5.93-4.86(m),
 2.22, 2.21, 2.19,
 2.17(s, OCH_3).

Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von 99a,b (CCl_4 , 90 MHz).

2.1.4. E-Pentafulvatrien (69b)

Eine Lösung der Dibromaddukte 99a,b in THF wurde bei -40 bis -50°C mit ca. 3 mol Cyclopentadienylmagnesiumbromid umgesetzt und bei 0°C extraktiv aufgearbeitet. Zwischenprodukte des Typs 100a,b konnten nicht isoliert werden. Im DC waren mindestens drei stark zersetzliche, verwaschene Komponenten erkennbar. Die Behandlung des getrockneten Extrakts mit Triethylamin führte sofort zu einer intensiven Rotfärbung, was die Bildung des Fulvalens anzeigte. Chromatographisch eluierte man eine violette Zone; aus Ligroin kristallisierte bei -60°C das Fulvatrien 69b als rotbraune, metallisch glänzende Nadeln (30 %, Schmp. $121-125^\circ\text{C}$) in analysenreiner Form aus. Auf weitere Eigenschaften von 69b und auf die spektroskopischen Daten, die die Struktur eindeutig absichern, wird später (2.1.7. und 2.5.) eingegangen. Verwendet man Na-Cyclopentadienid anstelle der Grignardverbindung, entsprechend den Vorschriften von NEUEN-SCHWANDER (73), so wird die Ausbeute nicht besser.



Nebenprodukte, die sich vom 1,2-Dibromaddukt 99b ableiten, konnten nicht isoliert werden. Zu Beginn der Chromatographie beobachtete man eine weitere, langsamer laufende, schwach rot gefärbte Zone, deren Farbindensität zusehends abnahm und sich nicht mehr eluieren ließ. Eventuell handelte es sich um ein Fulven, z.B. 107.

2.1.5. Z-Pentafulvatrien (69a)

Brom addiert sich bei -50°C in THF momentan an Furan. Die instabilen Bromaddukte wurden sofort bei -40 bis -50°C mit ca. 2 mol Cyclopentadienylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach Erwärmen auf -10°C wurde auf kalte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen und mit Ether extrahiert. Bereits beim Trocknen über Natriumsulfat färbte sich der Extrakt intensiv rot. Dies deutet darauf hin, daß aus der Zwischenstufe 105 bereits unter milden Bedingungen – wahrscheinlich katalysiert durch basische Verunreinigungen – Wasser abgespalten wird. Im DC läßt sich das entstandene Fulvalen als rote, in unpolaren Laufmitteln gut wandernde Zone erkennen. Weiterhin läßt sich ein langsamer laufendes Hauptprodukt nachweisen, welches das Primärprodukt, 2,5-Dicyclopentadienyl-2,5-dihydrofuran sein dürfte. Eine vollständige Umsetzung zu 69a war mit Natriumsulfat nicht zu erreichen.

Problematisch war die Isolierung der Zwischenstufe. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Öl verharzt sehr rasch. Luftzutritt führt unter intensiver Rußentwicklung zu vollständiger Zersetzung. Die Isolierung von 105 gelang durch Chromatographie des bereits teilweise verharzten Rohprodukts an Kieselgel in einer Ausbeute von 23 %. Gereinigt ist das Produkt relativ stabil. Möglicherweise sind basische Verunreinigungen für die Instabilität verantwortlich.

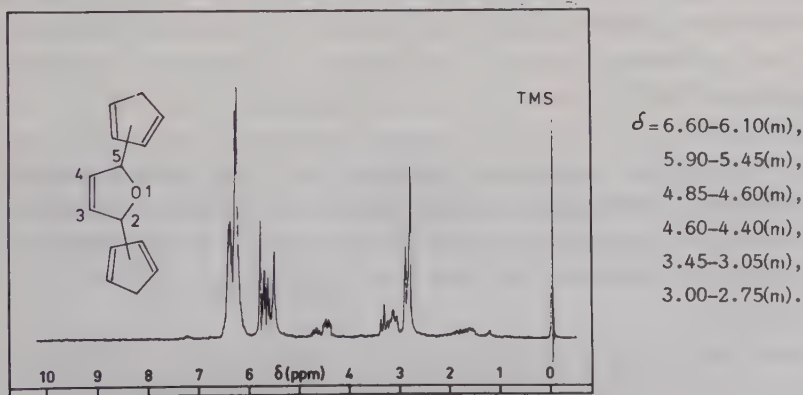


Abb. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 105 (CCl_4 , 90 MHz).

Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) liegt ein Gemisch von mehreren Isomeren (Tautomere, cis/trans-Isomer) vor. Wichtigste Stütze für die Strukturzuordnung ist der M^+ -Peak im Massenspektrum bei $m/e = 198$, zudem die Tatsache, daß sich Lösungen von 105 nach Zusatz von Triethylamin unter starker Rotfärbung rasch in 69a umwandeln (DC-Nachweis).

Das getrocknete Extrakt – die Isolierung des 2,5-Dicyclopentadienyl-2,5-dihydrofurans wäre mit starken Ausbeuteverlusten verbunden – wurde bei 0°C mit Triethylamin versetzt. Die Chromatographie des rotbraunen, teilweise kristallinen Rückstands an einer Kühlmantelsäule an desaktiviertem Aluminiumoxid bei -5°C ergab nach Umkristallisieren aus Ligroin bei -60°C das Z-Pentafulvatrin als rotbraunes Pulver (Schmp. 100–105°C (Zers.)). Beträchtliche Mengen an polymerem Material blieben auf der Säule zurück. Bei exakter Einhaltung der Vorschrift beträgt die Ausbeute 20–25 %. Alle Vorgänge, insbesondere die Aufarbeitung, müssen rasch und zügig durchgeführt werden. Langsame Arbeitsweise führt zu einer drastischen Verminderung der Ausbeute. Durch Verwendung von Na- oder Ti-Cyclopentadienid konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden.

Laut HPLC enthält das Produkt noch ca. 3 % E-Isomeres. Diese Verunreinigung dürfte durch Lichteinwirkung während der Aufarbeitung oder durch Isomerisierung während der Chromatographie entstanden sein. Bei der Säulenchromatographie von Polyenen kann es zu Z/E-Umlagerungen kommen (81).

2.1.6 Stabilität und Eigenschaften der Pentafulvatrine (69a,b)

Wie andere fulvenoide Kohlenwasserstoffe sind 69a,b thermisch labil und gegen Sauerstoff empfindlich. Das Z-Isomere ist deutlich instabiler als die E-Form. Dieses Phänomen tritt bei vielen Polyenen auf. Man macht hierfür die höhere Resonanzstabilisierung der planaren, all-trans-konfigurierten Kette verantwortlich (82). Z-Polyene sind nicht eben, sondern leicht verdreht.*

¹H-NMR-Proben von 69a unter Schutzgas zeigen bei Raumtemperatur bereits innerhalb von 20–30 min deutliche, nicht definierte Verunreinigungen. Die Probe von 69a polymerisiert innerhalb von 3 d, diejenige von 69b innerhalb von 10 d praktisch vollständig. In UV-Konzentration treten die bimolekularen Zersetzungsprozesse zurück. Binnen einer Woche (bei Raumtemperatur) nimmt die Extinktion von 69a um ca. 3 % ab, die von 69b bleibt konstant.

Z/E-Isomere unterscheiden sich generell in ihren chromatographischen Eigenschaften. Z-Isomere werden weniger stark adsorbiert (85). 69a,b zeigen auf analytischen DC-Plättchen (Kieselgel, Alu.oxid und Sephadex) mit verschiedenen Laufmitteln identische

* Elektronenbeugungsmessungen an E-Hexatrien ergaben eine planare Konformation des Triengerüsts (83). Aus entsprechenden Untersuchungen am Z-Hexatrien folgert man, daß die mittlere Doppelbindung durch Van-der-Waals-Wechselwirkung der H-Atome in 2,5-Position um ca. 10° verdreht ist (84). Mit einer Torsion von ähnlicher Größenordnung ist auch beim Z-Isomeren 69a zu rechnen.

R_F -Werte. Eine geringfügige aber deutliche Trennung gelang durch HPLC an einer Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol als mobiler Phase.

Das E-Isomere kristallisiert wesentlich leichter als 69a in Form gut ausgebildeter Nadeln. Ähnliche Phänomene beobachtet man bei längerkettigen all-trans Polyenen (insbesondere bei Carotinoiden). All-trans konfigurierte Systeme sind koplanare Ketten, Z-Polyene dagegen kompaktere Moleküle mit geringerem Kettenendenabstand, die schwieriger in einen Kristallverband eingebaut werden können.

Unter Luftausschluß bei Zimmertemperatur gehen die kristallinen Fulvalene innerhalb von Stunden ohne äußerlich erkennbare Veränderung in unlösliches Material über. An der Luft verwandeln sie sich rasch in gelbbraune Polymere. Unter Schutzgas lassen sie sich mehrere Monate bei -60°C unzersetzt aufbewahren.

Beide Isomere zeigen klares Schmelzverhalten, wenn man sie rasch (innerhalb von 10-15 sec) unter Argon in einer abgeschmolzenen Kapillare aufheizt.

2.1.7. Spektroskopische Daten

Den ^1H -NMR-Spektren von 69a,b (Abb. 3 und 4) entnimmt man die typischen Signale der Protonen am Fünfring, deren Zuordnung durch umfangreiche Studien, insbesondere Nuklear-Overhauser-Experimente von PHILIPSBORN und NEUENSCHWANDER (86,28) an 6- Alkyl-Fulvenen, abgesichert ist. Durch Entkopplungsexperimente konnten sämtliche Kopplungskonstanten im Fulvenylteil von 69a bzw. 69b ermittelt werden.

Stark verbreitert durch schwache Kopplungen mit den Protonen der Fünfringe erscheinen die Signale der exocyclischen Wasserstoffatome 1(4)-H. Anisotropieeffekte der Doppelbindungen 1-1' bzw. 1'-4 führen beim Z-Isomeren zu einer paramagnetischen Verschiebung von 1(4)-H um ca. 0.6 ppm. Van-der-Waals-Repulsion dieser räumlich dicht benachbarten Protonen wirkt in gleichem Sinne. Dieser "Shift" zu tieferem Feld

Tab. 2: ^1H -NMR-Daten von 69a,b .

H :	1(4)	2(3)	2'	3'	4'	5'
<u>69a</u> :	$\delta=7.53$ (AA'BB')	7.05 (AA'BB')	6.60 (m)	6.51 (m)	6.44 (m)	6.23 (m)
<u>69b</u> :	$\delta=6.95$ (AA'BB')	7.28 (AA'BB')	6.57 (m)	6.48 (m)	6.41 (m)	6.17 (m)

J	1,2	1,3	1,4	1,2'	1,3'	1,4'	1,5'	2,3	2',3'	2',4'	2',5'	3',4'	3',5'	4',5'
<u>69a</u> :	12.7	-1.2	0	0.5	1.5	0.5	0	11.0	5.5	1.0	2.0	2.0	1.5	5.0
<u>69b</u> :	12.2	-0.7	0.5	0.5	1.5	0	0	14.5	5.5	1.0	2.0	2.5	1.5	5.0 Hz

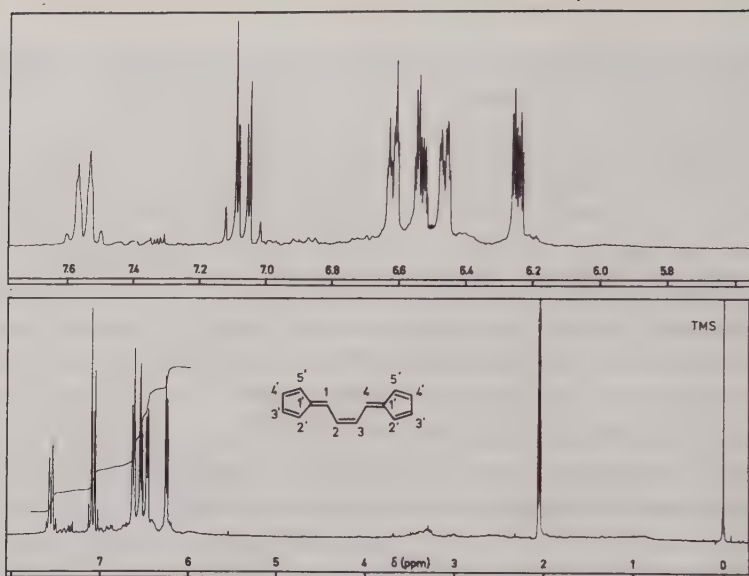


Abb. 3: ^1H -NMR-Spektrum von **69a** ($\text{CCl}_4/[\text{D}_6]$ -Aceton (1/3), 360 MHz).

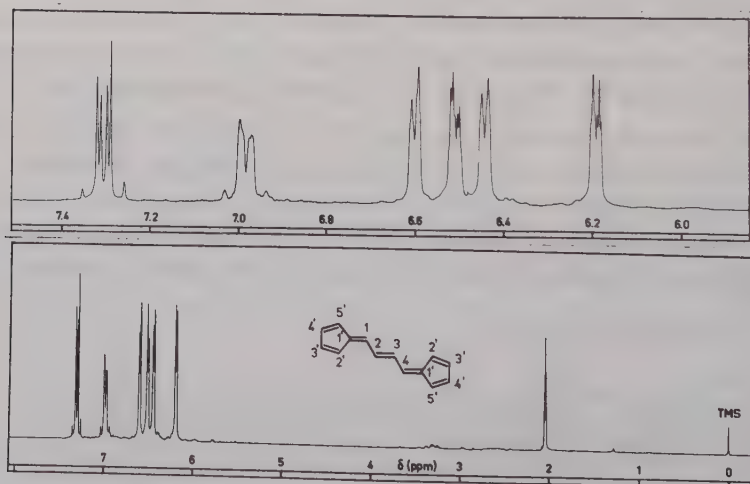


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum von **69b** ($\text{CCl}_4/[\text{D}_6]$ -Aceton (1/3), 270 MHz).

gilt in der Carotinoidchemie als wichtiger diagnostischer Effekt zur Identifizierung von Z-Geometrien (87). Im Vergleich zur E-Form sind 2(3)-H an der zentralen Doppelbindung um 0.23 ppm nach höherem Feld verschoben.

Eine Analyse der scharf aufgelösten AA'BB'-Teilspektren bei $\delta=7.28$ ppm (2(3)-H, 69b) und $\delta=7.05$ ppm (2(3)-H, 69a) ergibt für beide Triensysteme typische Kopplungsverhältnisse. Charakteristisch sind die Kopplungskonstanten $J_{2,3}=11.0$ Hz (Z-Form) und $J_{2,3}=14.5$ Hz (E-Form). Die Kopplungskonstanten im Trienteil von 69a,b stimmen gut mit Werten überein, die an 6-Vinylfulven (88) und an Z- bzw. E-Hexatrien (89) ermittelt und durch Rechnung überprüft wurden.

Selektive Entkopplungsexperimente gestatteten die Zuordnung aller Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren von 69a,b. Signifikante Unterschiede beobachtet man erwartungsgemäß nur in den Signallagen der C-Atome der Trienketten.

Tab. 3: ^{13}C -NMR-Daten von 69a,b (CDCl_3 , 90 MHz).

C	1(4)	2(3)	1'	2'	3'	4'	5'
<u>69a</u> : $\delta=129.9$	133.1	148.9	118.5	134.4	133.2	125.5	
<u>69b</u> : $\delta=135.7$	136.3	148.8	118.5	134.1	133.0	125.3	

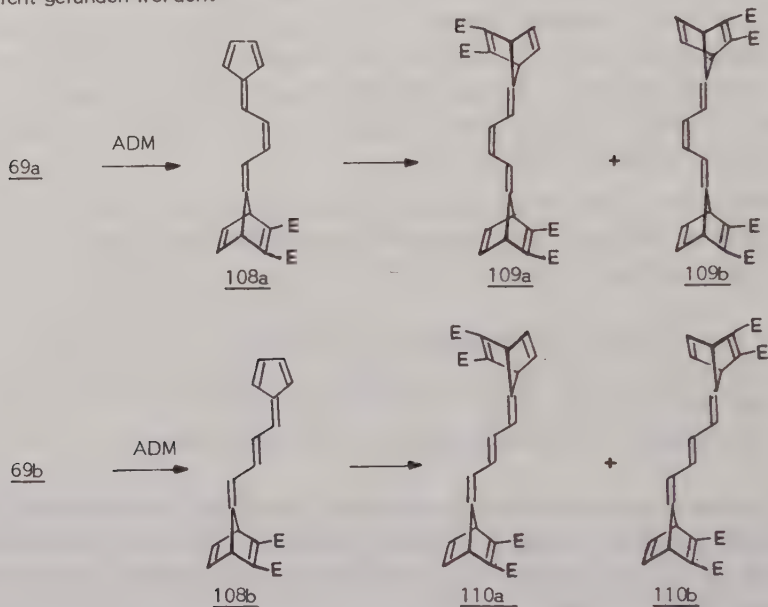
Bei Elektronenbeschuß registriert man für beide Isomere praktisch identische Fragmentierungsmuster mit intensiven M^+ -Peaks. Abgesehen von Intensitätsunterschieden stimmen sie mit den in der Gasphase entstehenden Vinyl-dihydroindacenen weitgehend überein (she. 2.7.3.).

Die IR-Spektren ähneln sich stark, jedoch sind die Lagen der Signale noch deutlich voneinander verschieden. Charakteristisch für das E-Isomere ist eine kräftige "C-H-out-of-plane-Schwingung" bei 980 cm^{-1} . Eine detailliertere Interpretation wurde nicht angegangen. In der Literatur sind einige Versuche zur Deutung von IR-Spektren von Fulvenen unternommen worden (90).

2.1.8. Cycloadditionen (ADM) mit 69a,b

Diels-Alder-Addukte der Pentafulvatriene mit ADM sind als potentielle Vorstufen für die Synthese von substituierten Sesquifulvatrienen und Heptafulvatrienen interessant. Photochemische Isomerisierungen von Ester-substituierten Norbornadienen zu Heptafulvalenen wurden in unserem Arbeitskreis mehrfach mit Erfolg durchgeführt (nähere Ausführungen: she. 3.4.2.).

Die Umsetzung von 69a bzw. 69b mit ADM (als Lösungsmittel) bei Raumtemperatur ist nach 3 d vollständig; neben Polymeren lagen nur die Bisaddukte 109a,b (66 %, Schmp. 195–200°C (Zers.)) und 110a,b (74 %, Schmp. 226–227°C (Zers.)) vor. Beide Addukte erhielt man nach Umfällen aus Chloroform mit Methanol als farblose, feinkristalline Pulver. Geeignete Lösungsmittel (kombinationen) zum Umkristallisieren konnten bislang nicht gefunden werden.



Dem ^1H -NMR-Spektrum von 109a,b (Abb. 5) entnimmt man, daß geringe Mengen an 110a,b vorhanden sind. Diese Verunreinigung entstand wahrscheinlich aus geringen, bereits im Ausgangsprodukt vorhandenen Anteilen an 69b. Im ^{13}C -Spektrum (62.8 MHz) von 110a,b (she. Tab. 5) treten die Signale von C-2'(2'') und C-3'(3'') doppelt auf, was darauf hindeutet, daß ein syn/anti-Gemisch (110a: 110b ca. 1:1) vorliegt. Beim Z-Isomeren 109a,b konnte aufgrund der zu geringen Auflösung des ^{13}C -Spektrums (25 MHz) nur ein Satz von Signalen beobachtet werden. Auch hier muß angenommen werden, daß es sich um ein syn/anti-Gemisch handelt. HPL-chromatographisch konnte bei beiden Proben keine Trennung der syn- und anti-Form erreicht werden.

Monoaddukte vom Typ 108a bzw. 108b konnten bei Verwendung von einem Äquivalent ADM nicht isoliert werden. Neben viel polymerem Material waren im DC nur geringe Mengen an Bisaddukten nachweisbar. Dies deutet darauf hin, daß 108a,b unter den

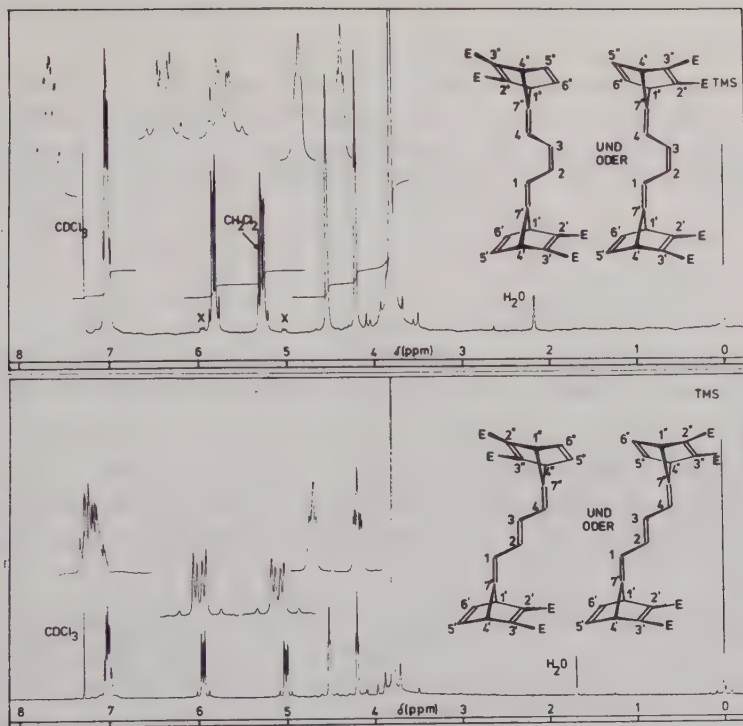


Abb. 5 und 6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 109a,b und 110a,b (CDCl_3 , 250 MHz).

X Verunreinigung durch 110a,b

Tab. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 109a,b und 110a,b

H :	1(4)	2(3)	1'(1'')	4'(4'')	5'(5'')	6'(6'')	CO_2CH_3
<u>109a,b</u> :	$\delta=5.26(\text{AA}'\text{BB}')$	5.82($\text{AA}'\text{BB}'$)	4.53(m)	4.21(m)	7.04(m)	7.01(m)	3.79(s)
<u>110a,b</u> :	$\delta=5.02(\text{AA}'\text{BB}')$	5.95($\text{AA}'\text{BB}'$)	4.52(m)	4.21(m)	7.06(m)	7.00(m)	3.79(s)

	$J_{1,2}$	1,3	1,4	1,4'	2,3	1',4'	1',5'	1',6'	4',5'	4',6'	5',6'
<u>109a,b</u> :	11.7	-1.0	0.5	0.5	10.5	2.0	0.7	3.0	3.0	0.7	5.0
<u>110a,b</u> :	10.5	-0.3	0.5	0.5	15.0	2.0	1.5	3.0	3.0	1.0	5.0

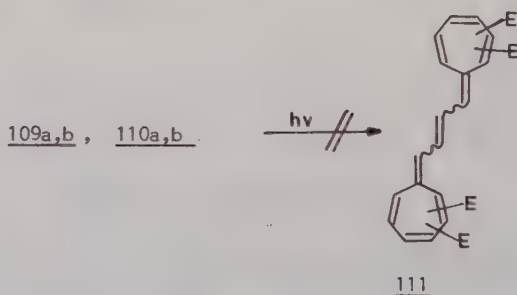
Hz

Tab. 5: ^{13}C -NMR-Daten von 109a,b und 110a,b (CDCl_3).

C :	1(4)	2(3)	1'(1'')	2'(2'')	3'(3'')	4'(4'')	5'(5'')	6'(6'')
<u>109a,b</u> ^a : δ =	95.7	122.8	56.4	151.6 ^x	150.3 ^x	51.9	142.2 ^{xx}	141.6 ^{xx}
<u>110a,b</u> ^b : δ =	100.5	125.9	56.3	151.85 ^x 151.83 ^x	150.56 ^x 150.52 ^x	52.3	142.5 ^{xx}	141.8 ^{xx}
	7'(7'')	COOMe OCH_3				^a 25 MHz, ^b 62.8 MHz		
	168.9	164.4	52.1			x, xx vertauschbar		
	168.1	164.8	52.2					

Reaktionsbedingungen instabil sind. Denkbar wäre auch eine rasch erfolgende Zweitaddition. Auf weitere Versuche zur Darstellung der Monoaddukte wurde verzichtet.

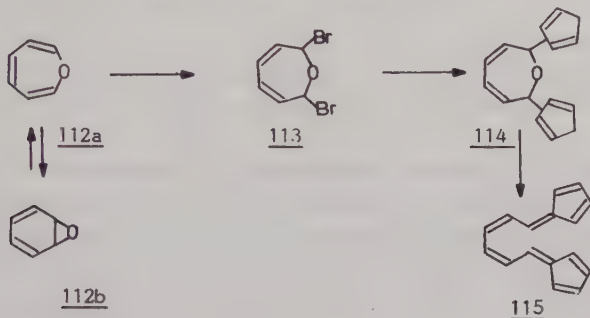
Ohne Erfolg verliefen Versuche zur photochemischen Isomerisierung von 109a,b und 110a,b. Bei der Bestrahlung der Bisaddukte in Ether oder Aceton (Pyrex, -30°C Außenkühlung) setzte sich das Ausgangsprodukt rasch um. In dem gelb gefärbten Photolysat konnten jedoch weder durch DC- noch durch UV-Kontrolle definierte Produkte nachgewiesen werden.



Ungeklärt bleibt, ob Zersetzungsreaktionen des angeregten Edukts oder die Photoabstabilität von eventuell entstandenem 111 für diese mißlungenen Experimente verantwortlich sind. Im Einklang mit späteren Untersuchungen (s. 3.4.2. und 3.6.2.) sind Photoisomerisierungen von Methylenbornadienen zu Heptafulvenen wahrscheinlich auf spezifisch substituierte Derivate beschränkt.

2.2. Pentafulvatetraene

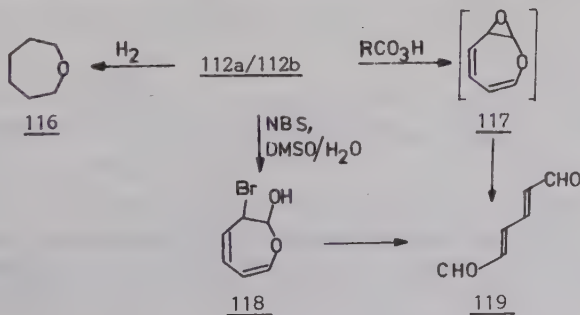
Nachdem sich Furan als C-4-Baustein für den gezielten Aufbau des Z-konfigurierten Trienteils in 69a bewährt hat, interessierten wir uns für die Frage, ob sich analog dazu Oxepin als cyclische Vorstufe für die Synthese von Z,Z-Pentafulvatetraen eignet. Dabei war von vornherein zu bedenken, daß Oxepin im Gleichgewicht mit Benzoloxid vorliegt (91c), deren Verhältnis nur geringfügig beeinflussbar ist.



Für die Brauchbarkeit von Oxepin als Vorstufe für den verkappten Z,Z-Mücondialdehyd 113 sind folgende Faktoren entscheidend:

- Mit welcher Selektivität setzt sich im Gleichgewicht 112a/112b die Oxepin-Komponente mit Brom um?
- Wie selektiv addiert sich Brom an die 2,7-Position des Oxepins?

Reaktionen von Benzoloxid/Oxepin mit Halogenen sind unseres Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Bei den meisten bekannten Umsetzungen, z.B. Diels-Alder-Reaktionen (91), Reaktionen mit Nukleophilen (92), Dichlorcarbenaddition (93), Protonierung (94), isoliert man nur Produkte, die sich vom Benzoloxid ableiten. Die einzigen uns bekannten Reaktionen, an denen die Oxepin-Komponente partizipiert, sind die katalytische Hydrierung (91c), die Epoxidierung und die Umsetzung mit NBS in wäßrigem DMSO (95). In den beiden letztgenannten Fällen entsteht in mittleren Ausbeuten E,E-Mucondialdehyd.



2.2.1. Z,Z-Pentafulvatetraen (115)

Eine systematische und zeitaufwendige Studie zur Addition von Brom an 112a/112b konnte noch nicht abgeschlossen werden, da bislang nicht genügend Messzeit bzw. noch keine Tieftemperaturereinrichtung am Hochfeld- ^1H -NMR-Spektrometer zur Verfügung stand. Ohne den Versuch einer Charakterisierung* wurde deshalb 113 analog der Synthese von 69a mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid umgesetzt. Beim Einengen des Extraktes erhielt man ein mit beträchtlichen Mengen an Polymeren verunreinigtes Rohprodukt, dessen Instabilität wie im Falle von 105 auf basische Verunreinigungen zurückgehen dürfte. Nach verlustreicher Chromatographie an Kieselgel isolierte man 114 als leicht zersetzliches, gelbes Öl in 6 % Ausbeute (auf 112a/b). 114 ist ein komplexes Isomerengemisch. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 7) ist nicht sonderlich aussagekräftig. Auf eine C/H-Analyse wurde von vorneherein verzichtet. Strukturtypisch ist der M^+ -Peak im Massenspektrum bei $m/e=244$ sowie die Tatsache, daß bei der Behandlung des Öls mit Base das Fulvalen 115 als einziges im DC nachweisbares Produkt entsteht.

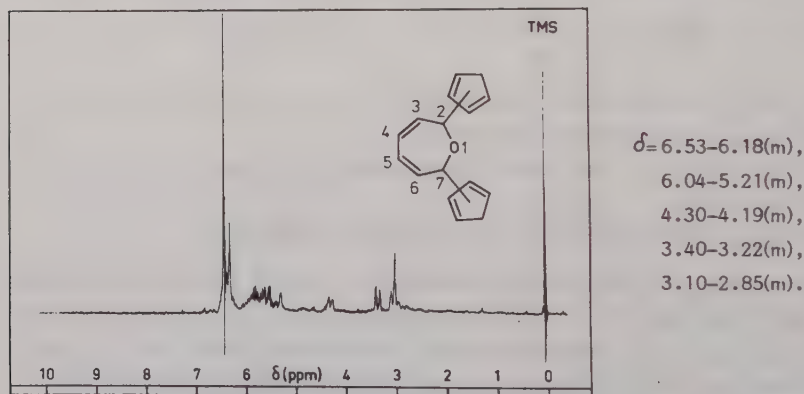
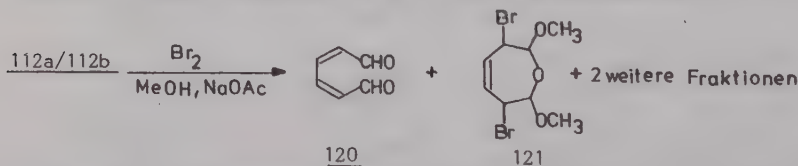


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 114 (CCl_4 , 90 MHz).

* Bei inzwischen von T. NETSCHER (96) (she. auch Exp. Teil S.114) an den Oxepin-Brom-Addukten durchgeführten Abfangexperimenten (mit Methanol in gepufferter Lösung) konnten Z,Z-Mucondialdehyd 120 (32 %) und 121 (4 %) eindeutig identifiziert werden.



Die Struktur zweier weiterer Produkte (wahrscheinlich Isomerengemische) konnte noch nicht aufgeklärt werden. Produkte, die für eine Partizipierung der Benzoxolid-Form sprechen würden, lassen sich mit ziemlicher Sicherheit ausschließen.

Bei der Synthese des Z,Z-Pentafulvatetraens 115 wurde, um Ausbeuteverluste bei der Isolierung des Zwischenproduktes 114 zu vermeiden, der getrocknete Extrakt der "Grignard-Umsetzung" bei 0°C mit Triethylamin behandelt. Es trat sofort eine intensive Rotfärbung ein; nach ca. 20 min (DC-Kontrolle) war kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Bei der Chromatographie an Alu.oxid unter Schutzgas bei 0°C eluierte man eine dunkelrote Zone; Umkristallisieren des Rückstands aus Ligroin bei -60°C ergab 115 (7 %). Ein exakter Schmelzpunkt der metallisch glänzenden, rotbraunen Nadelchen konnte nicht ermittelt werden. Bei raschem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon tritt ab ca. 155°C ohne erkennbaren Schmelzvorgang Zersetzung ein. Beim Eintauchen bei 160°C schmilzt die Substanz. In kristallinem und gelöstem Zustand ist 115 noch instabiler als das Z-Pentafulvatrien 69a.

In Einklang mit Struktur 115 sind Elementanalyse, MS- und ¹H-NMR-Daten (Abb. 8 und Tab. 6). Bei der Analyse des AA'BB'CC'-Spinsystems der exocyclischen Protonen erhält man einen für ein Z,Z-Tetraengerüst plausiblen Satz von Kopplungskonstanten. Typisch für die all-cis-Konfiguration ist $J_{2,3} = 10.5 \text{ Hz}$.

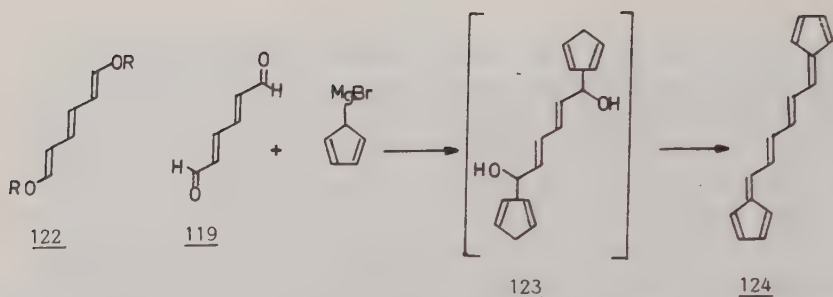
Zusätzliche intensitätsarme Signale im Olefinbereich rühren von weiteren Isomeren her. Laut HPLC enthielt die Probe ca. 8 % E,E-Isomeres (identische Retentionszeit wie eine unabhängig synthetisierte Probe) und ca. 3 % einer weiteren Komponente, bei der es sich sehr wahrscheinlich um E,Z-Isomeres handelte.

2.2.2. E,E-Pentafulvatetraen (124)

Das E,E-Pentafulvatetraen war primär als Modellsubstanz von Interesse. Der sich nach bewährter Methode anbietende Enolether 122 ist nicht bekannt. Zwangsläufig mußten wir deshalb auf den aus Oxepin/Benzoloxid leicht darstellbaren E,E-Mucondialdehyd zurückgreifen.

Vorversuche zeigten, daß Mucondialdehyd gegenüber Basen (KOH, NaOEt) wenig stabil ist. Im Vergleich zu Fumardialdehyd ist 119 aber wesentlich weniger basenlabil. Bei der "Thielekondensation" (Ethanol/ Na-Ethylat oder Methanol/ KOH) wurde 124 im DC nachgewiesen, konnte aber aufgrund der geringen Menge nicht isoliert werden.

Wesentlich bessere Ausbeuten an 124 erhielt man, wenn man E,E-Mucondialdehyd bei tiefer Temperatur mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid umsetzte. Anschließende Was-serabspaltung aus dem Rohprodukt mit Na-Ethylat in ethanolischer Lösung bei -20°C ergab 124 in Form von gut ausgebildeten, metallisch glänzenden Nadelchen (2.8 %). 124 zeigt ähnliches Schmelzverhalten wie 115. Bei schnellem Aufheizen in abgeschmolzener Kapillare unter Schutzgas trat ab ca. 160-165°C Zersetzung ein, ohne daß ein Schmelz=



vorgang zu erkennen war. Beim Eintauchen bei 170°C schmolz die Probe.

Die Diolstufe 123 konnte nicht isoliert werden. Bei der Chromatographie an Kieselgel zersetzte sich das bereits stark verharzte Rohprodukt vollständig.

In den ^1H -NMR-Spektren von 115 und 124 (Abb. 8 und 9) werden dieselben Effekte evident, die bereits für die E/Z-Fulvatatriene 69a,b diskutiert wurden. 115 und 124 unterscheiden sich in den Lagen der Protonensignale der exocyclischen Tetraenketten. Typisch für die Z,Z-Anordnung im Vergleich zur E,E-Konfiguration sind die diamagnetischen Verschiebungen von 1(6)-H (ca. 0.6 ppm) und 3(4)-H (0.25 ppm). Die für die beiden exocyclischen AA'BB'CC'-Spinsysteme ermittelten Sätze von Kopplungskonstanten unterscheiden sich in den Werten für $J_{2,3}$ und $J_{3,4}$. $J_{2,3} = 14.5 \text{ Hz}$ ist charakteristisch für trans-ständige vicinale Protonen in Polyensystemen.

Nur wenig verschieden sind die IR-Spektren der beiden Isomere. Die Fragmentierungsmuster in den Massenspektren sind identisch, nur die Signalintensitäten zeigen erhebliche Unterschiede. Für die UV-Spektren von 115 und 124 siehe 2.5.

Tab. 6: ^1H -NMR-Daten von 115 und 124.

H	1(6)	2(5)	3(4)	2'	3'	4'	5'
<u>115:</u>	δ =7.51(br.d)	6.96(m)	7.21(m)	6.65(m)	6.54(m)	6.46(m)	6.26(m)
<u>124:</u>	δ =6.93(br.d)	7.18(m)	6.96(m)	6.63(m)	6.49(m)	6.43(m)	6.21(m)

	$J_{1,2}$	1,3	1,2'	1,3'	1,4'	1,5'	2,3	2,5	3,4	3,5
<u>115:</u>	12.0	1	0.5	2.0	0.5	0	10.5	0.5	12.0	-1.0
<u>124:</u>	12.0	-	0.5	1.5	0.5	0	14.5	0	14.5	-1

	2',3'	2',4'	2',5'	3',4'	3',5'	4',5'
	5.5	1.0	2.0	2.0	1.5	5.0
	5.5	1	2.0	2.0	1.5	5.0 Hz

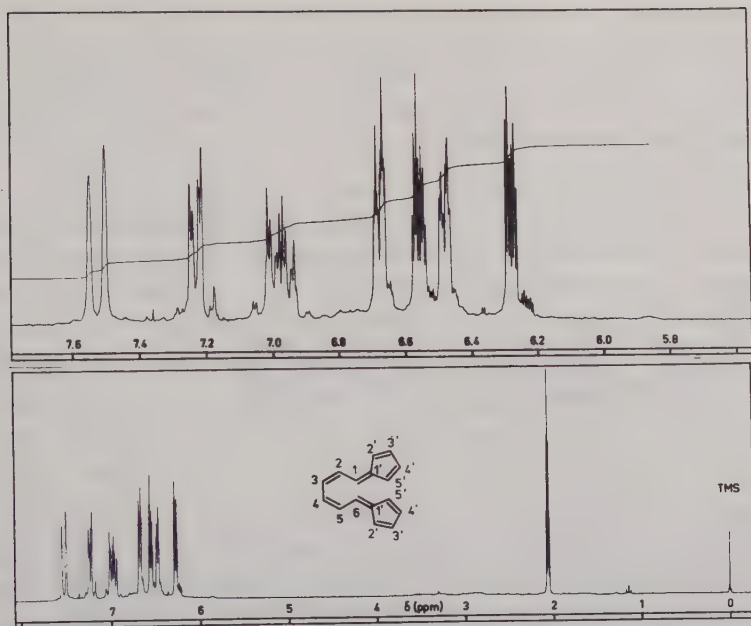


Abb. 8: ^1H -NMR-Spektrum von **115** ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 270 MHz).

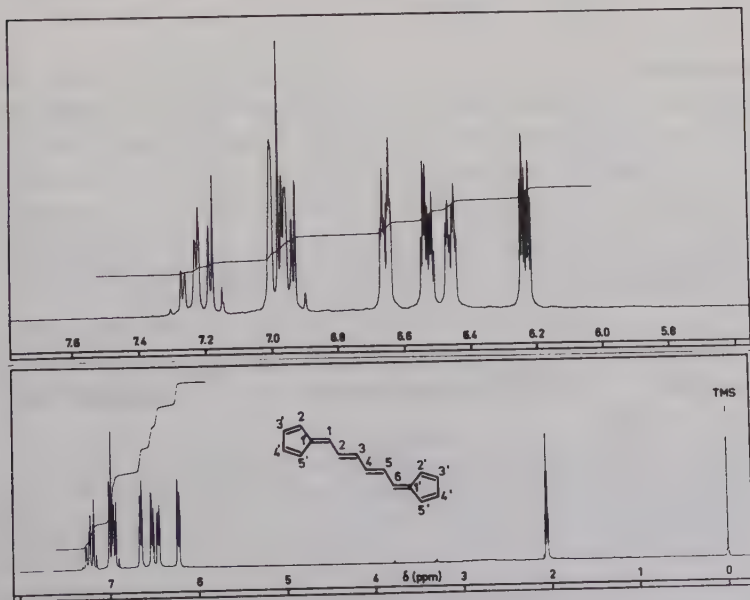
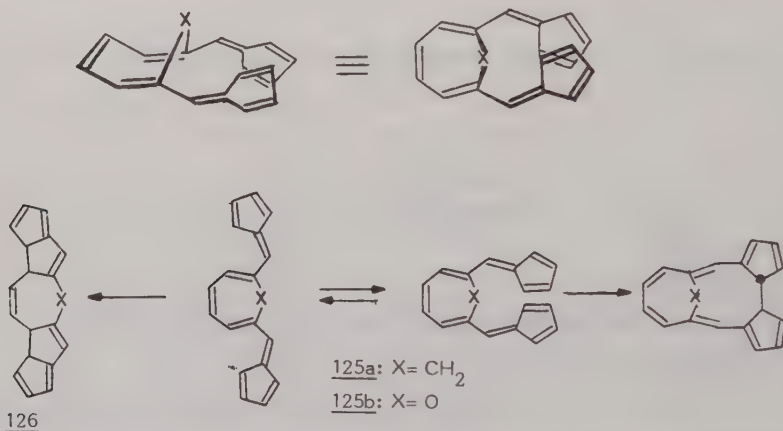


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von **124** ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 270 MHz).

2.3. Pentafulvapentaen

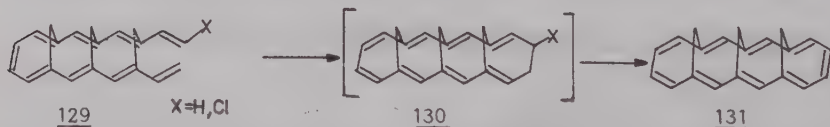
Es versteht sich, daß α,ω -Elektrocyclisierungen mit länger werdender Polyenkette unwahrscheinlicher werden; zudem bereitet die Synthese sterisch einheitlicher Pro= dukte zusehends mehr Schwierigkeiten.

Aussichtsreich wird ein 18π -Ringschluß an sterisch fixierten Gerüsten, wie z.B. 125a/b. * ** Am Modell der helicalen Konformation liegen die α,ω -Zentren ziemlich ge= nau übereinander. Alternativ könnte eine 8π -Elektrocyclisierung zu 126 führen.



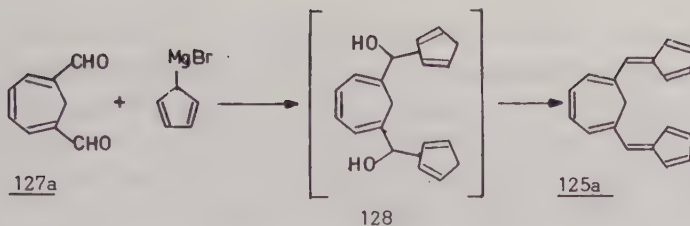
Als Ausgangsprodukt für die Synthese von 125a und 125b stehen Cycloheptatriendialde= hyd 127a (97) und Oxepindialdehyd (98) zur Verfügung. Addition von Cyclopentadienyl= magnesiumbromid und anschließende Behandlung des nicht näher charakterisierten Diols 128 mit Na-Ethylat in Ethanol führt in der Tat zu dem gewünschten Fulvapentaen 125a. Erwartungsgemäß ist die Ausbeute sehr gering (3 %). Da zuerst einmal die

* Die vor kurzem von E. VOGEL et al. (99) publizierte thermische Umwandlung 129 -- 131 wird als disrotatorischer 18π -elektrocyclischer Prozess interpretiert.



Alternativ ist diese Reaktion auch durch einen 6π -Prozess (Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierung) und eine der Zahl der Brücken entsprechende Anzahl von Cope-Umlagerungen erklärbar. 130 konnte bislang weder isoliert noch nachgewiesen werden. Man vermutet, daß diese Primärprodukt nur in sehr geringer stationärer Konzentra= tion auftritt (197).

** Hinweise für das Auftreten disrotatorischer 18π -Prozesse in der Porphyrin-Reihe siehe Lit. (156).



Grenzen von α,ω -Elektrocyclisierungen eruiert werden sollten, wurden zu diesem Zeitpunkt keine Optimierungsversuche unternommen. 125a fiel als stark luft- und wärmeempfindliches, rotes, zähes Öl an, das selbst bei -60°C langsam verharzte. Sämtliche Versuche, das Produkt zu kristallisieren, schlugen fehl.

Bei der entsprechenden Synthese mit Oxepindialdehyd* (98) konnte 125b nicht isoliert werden. Ein gelb-oranger Fleck im DC deutete aber darauf hin, daß 125b in minimalster Ausbeute entstand.

Die Struktur 125a folgt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 10), welches die typischen Signale der Fulvenylreste aufweist; 6'-H erscheint als stark verbreitertes Singulett. Exakte Aussagen über die Kopplungskonstanten der H-Atome am Siebenring können nicht gemacht werden, da das AA'BB'-Spektrum von H-2(5) und H-3(4) zu schwach aufgelöst ist.

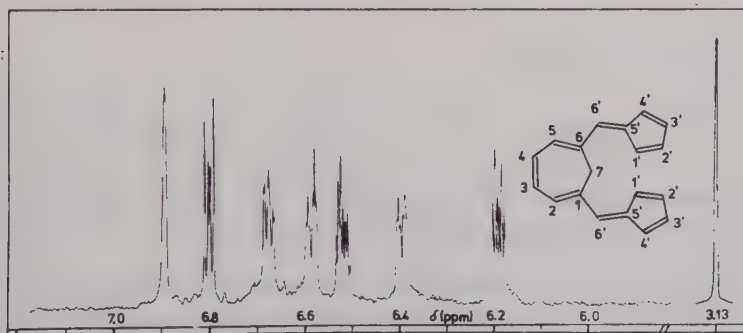


Abb. 10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 125a ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 360 MHz)

$\delta = 6.86(\text{br. s}, 6'\text{-H}), 6.76(\text{AA'BB'}, 3(4)\text{-H}), 6.64(\text{AA'BB'}, 2(5)\text{-H}), 6.55(\text{dt}, 1'\text{-H}), 6.48(\text{dq}, 2'\text{-H}), 6.36(\text{mc}, 3'\text{-H}), 6.15(\text{ddd}, 4'\text{-H}), 3.13(\text{s}, 7\text{-H})$.

$J_{1',2'} = 5.0, \quad J_{1',3'} \sim 1.5, \quad J_{1',4'} \sim 2.0, \quad J_{2',3'} \sim 1.5, \quad J_{2',6'} \sim 2.0,$
 $J_{3',4'} = 5.0, \quad J_{2,6'} \sim 1.0, \quad |J_{2,4} + J_{3,4}| = 7.0 \text{ Hz}$

* Herrn Prof. Dr. E. Vogel danken wir für die Synthesevorschrift.

Von einer Elementanalyse des stark zersetzlichen Öls wurde Abstand genommen.

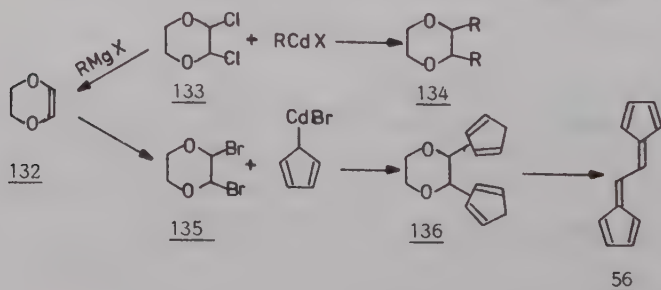
Überraschend ist das Massenspektrum von 125a mit einem $M^+ + 2H$ -Peak von ungewöhnlich hoher Intensität (81 %, im Vergleich dazu M^+ (90 %)). Von der Synthese her ist es unmöglich, daß in der Probe von vorneherein eine hydrierte Spezies vorlag. Wasserstoffübertragung im Einlaßsystem des Spektrometers, die in einigen Fällen beobachtet wird, könnte zur Erklärung dieses Phänomens herangezogen werden (100).

Ebenfalls etwas unerwartet ist das qualitative UV-Spektrum von 125a (Abb.12) mit einem breiten, vergleichsweise intensitätsschwachen Maximum bei 400 nm, dessen Extinktion nur langsam abnimmt und sich bis ca. 550 nm erstreckt. Das Hauptmaximum liegt bei 315 nm; die Extinktion ist ca. dreimal größer als die bei 400 nm. Verglichen mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten vinylogenen Pentafulvalenen 69a, 69b, 115 und 124 erwartet man ein in mehrere Banden aufgelöstes Hauptmaximum, das oberhalb von 400 nm zentriert ist. Plausibel läßt sich dieser Extinktionsverlauf durch die wannenförmige Konformation der Cycloheptatrieneinheit erklären, die die Konjugation der Doppelbindungen erheblich beeinträchtigt. Weniger wahrscheinlich ist ein Gleichgewicht von 125a mit der Norcaradien-Form. Genauere Aussagen wären eventuell durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums möglich.

2.4. Fulvadien (56) aus p-Dioxen

1,4-Diacetoxibutadien, Furan und Oxepin haben sich als Synthone für vinyloge Pentafulvalene bewährt. Als Abschluß unserer Arbeiten über die Synthese von Pentafulvalenen stellten wir uns die Frage, ob das bereits bekannte Fulvadien 56 (57,63) aus Endiol-ethern hergestellt werden kann. Als Ausgangsprodukt entschieden wir uns für das leicht zugängliche p-Dioxen, daß mit Brom quantitativ 135 ergibt (101).

Nach Untersuchungen von R.K.SUMMERBELL (102) über die Alkylierung von 2,3-Dichlor-1,4-dioxan 133 führt die Umsetzung mit Grignardverbindungen zur Halogeneliminierung, während mit Alkylcadmium- oder Alkylzinkhalogeniden in mittleren Ausbeuten 2,3-Dialkyl-1,4-dioxane entstehen.



Diese Ergebnisse wurden durch die Reaktion von 135 mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid bestätigt. Als einziges nachweisbares Produkt entstand p-Dioxen. Hingegen konnte bei der Umsetzung von 135 mit überschüssigem Cyclopentadienylcadmiumbromid (103) 136 als Isomerenmisch in nicht optimierter Ausbeute von 40 % (Rest Polymere) gewonnen werden. Das leicht gelb gefärbte Öl ist bei Raumtemperatur relativ stabil. Es wurde vorläufig nur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Abb.11).

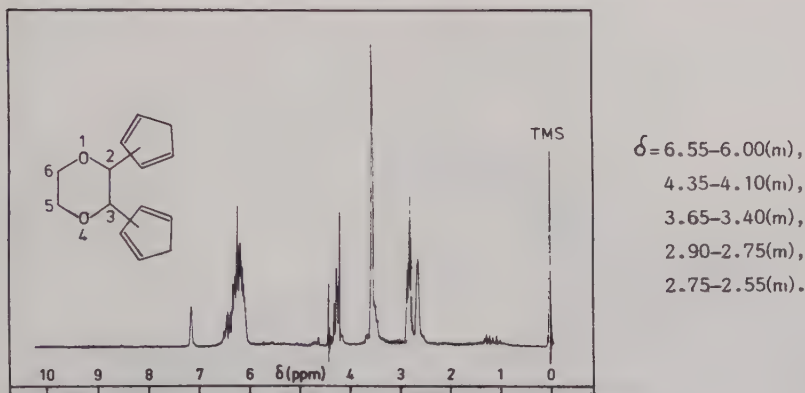
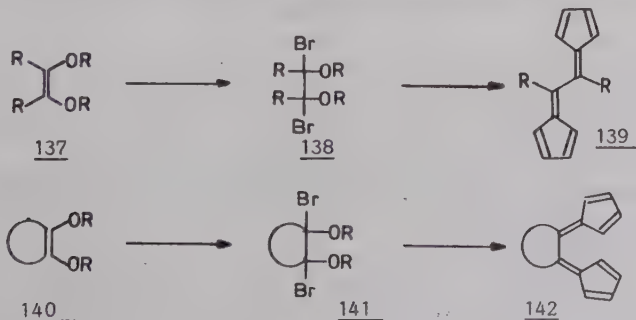


Abb.11: ^1H -NMR-Spektrum von 136 ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1), 90 MHz).

Nach Abspaltung von Ethylenglykol (Na-Ethylat in ethanolischer Lösung bei -20°C) und Chromatographie an einer Kühlmantelsäule (-15°C) isolierte man das Pentafulvadien 56 (14 %) neben wenig Dihydro-as-indacen (ca. 1 %). Der Ausbeute an 56 kommt die bei tiefer Temperatur durchführbare Spaltung von 136 und die problemlose Aufarbeitung zugute. Ausbeutemäßig ist der hier geschilderte Weg besser, erfordert aber einen höheren Arbeitsaufwand als die von H.SAUTER (57,63) beschriebene Synthese (3-6 %). Im Vergleich zur mehrstufigen Synthese nach K.HAFNER (64) (17 %) erhält man in unserem Fall in zwei Reaktionsschritten vergleichbare Ausbeuten.

Die hier eruierte einfache Darstellung von 56 eröffnet weitere präparative Aspekte. Ausgehend von substituierten 137 bzw. cyclischen Endiolethern 140 könnten substi-



tuerte und anellierte Fulviadiene des Typs 139 und 142 hergestellt werden. Vor allem an anellierten, cisoid fixierten Fulviadienen sind wir im Zusammenhang mit der Frage nach dem sterischen Verlauf von photochemisch induzierten electrocyclischen Reaktionen interessiert. Bisherige Versuche zur Photocyclisierung von 56 scheiterten, da Fulvadien nicht in der s-cis-Konformation zur Verfügung steht.

2.5. Elektronenspektren der Pentafulvalene

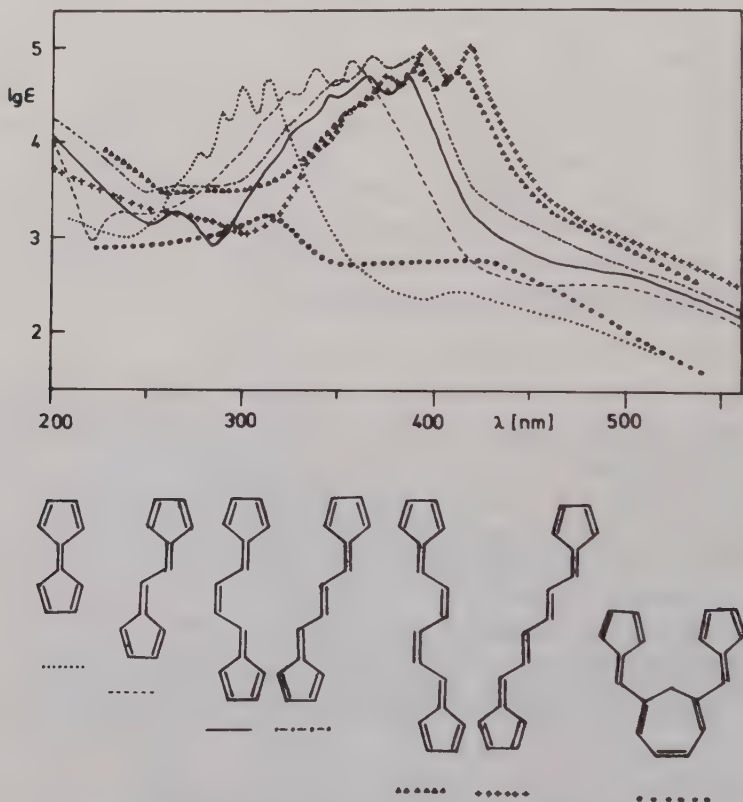


Abb. 12: UV/VIS-Spektren von 14,^a 56,^a 69a,^b 69b,^b 115,^b 124,^b und 125a.^b

^a Pentan, ^b Cyclohexan

(Die Spektren von 14 und 56 wurden der Dissertation von E.A.MATZNER (30b) bzw. H.SAUTER (63) entnommen.)

Tab.7: UV-Daten von Pentafulvalenen (λ [nm] (lg ϵ)).

Lösungsmittel: ^a Pentan, ^b Cyclohexan, ^c Acetonitril.

<u>14</u> :	278(3.93)	289(4.30)	300(4.95)	316(4.67)	416(2.01) ^a
<u>56</u> :	310(4.20) ^S	324(4.54)	339(4.78)	357(4.87)	419(2.69) ^a
<u>69a</u> :	265(3.21) [*]	330(4.18) ^S	346(4.49)	366(4.71)	387(4.70) ^b
	267 [*]	348 ^S	364	384	^c
<u>69b</u> :		350(4.66)	368(4.92)	390(4.91)	^b
		351 ^S	367	386	^c
<u>115</u> :	353(4.27) ^S	369(4.56)	3.89(4.78)	412(4.75)	^b
	351 ^S	372 ^S	388	410	^c
<u>124</u> :	359(4.34) ^S	375(4.71)	395(5.00)	419(5.06)	^b
	359 ^S	377	396	419	^c
<u>125a</u> :		315(2.01) ^{**}		400(1.76) ^{**}	^b

^{*} cis-Peak?

^{**} relative Extinktion

^S Schulter

In Abb.12 sind die Elektronenspektren von Fulvalen, Fulvadien und von den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten höhervinylogenen Pentafulvalenen skizziert, in Tab.7 die UV-Daten zusammengestellt. Gemeinsames Merkmal aller Absorptionskurven (Ausnahme: 69b) sind vier Banden im längerwelligen Teil des Spektrums. Bei den vinylogenen Fulvalenen erscheinen hiervon drei als Maxima, die vierte ist als Schulter angedeutet. Mit steigender Anzahl an konjugierten Doppelbindungen werden diese Übergänge bathochrom verschoben. Ebenfalls in dieser Richtung vergrößern sich die Extinktionskoeffizienten. Leicht hypsochrom verschoben und weniger intensiv sind die Kurven der Z- bzw. Z,Z-Isonieren 69a und 115. Bei den höhervinylogenen Fulvalenen erstrecken sich die Ausläufer der Hauptmaxima weit in den sichtbaren Bereich. Erst bei 600-700 nm nähert sich die Extinktion dem Wert "0". Das Z,Z-Fulvatetraen 115 zeigt in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Di-cis- (104a) und Poly-cis-Polyenen (104b) keinen "cis-Gipfel".

Bemerkenswert ist, daß die bathochrome Verschiebung einander entsprechender Banden beim Übergang vom Fulven zum Fulvadien am größten ist. Laut Tab.7 ist der Betrag der Verschiebung abhängig von der Lage der Banden. Bei kurzwelligen Übergängen ist die Differenz zwischen den verglichenen Banden geringer als im langwelligen Gebiet. Innerhalb einer vinylogenen Reihe nimmt der Differenzbetrag mit zunehmender Kettenlänge ab.

Eine von den übrigen Fulvalenen abweichende Absorptionskurve zeigt 125a. Wie bei

reits erörtert, machen wir hierfür bevorzugt den nicht planaren Cycloheptatrienteil des Moleküls verantwortlich.

Mit den Elektronenspektren der Pentafulvalene haben sich mehrere quantenmechanische Studien beschäftigt. Ältere Rechnungen (Hückelrechnung, alle α - und β -Werte konstant) von PULMANN und BERTHIER (105) fordern eine Hypsochromie beim Übergang vom Fulvalen zum Fulvadien. Dagegen errechnete STEGEMEYER (106) in der gleichen Reihe nach einem modifizierten Hückelverfahren unter Berücksichtigung der Bindungsalternanz eine bathochrome Verschiebung.

Eine von M.KLESSINGER und H.G. UNGER (107) nach einer SCF-Technik (PPP-Verfahren) durchgeführte Studie ergibt eine kurzwellige Verschiebung des längstwelligsten verbotenen Übergangs, während das intensive Hauptmaximum bathochrom verschoben wird. In Abhängigkeit von der der Rechnung zugrunde liegenden Eingabegerometrie ermitteln sie für das längstwellige Hauptmaximum Werte, die zum Teil in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment sind (siehe Tab.8). Weitere Übergänge wurden

Tab.8: Von M.KLESSINGER und H.G. UNGER (107) berechnete Werte für den ersten (verbotenen) und zweiten (erlaubten) Übergang bei Pentafulvalenen. *

	Fall 1		Fall 2		Fall 3		Übergang
	nm	f	nm	f	nm	f	
<u>14:</u>	512.2 (0.000)		449.4 (0.000)		506.2 (0.000)		$1A_g \rightarrow 1B_{1g}$
	318.8 (1.333)		303.7 (1.304)		318.8 (1.306)		$1A_g \rightarrow 1B_{2u}$
<u>56:</u>	480.4 (0.000)		417.9 (0.003)		474.2 (0.000)		$1A_g \rightarrow 1B_g$
	357.6 (1.788)		336.4 (1.706)		356.9 (1.760)		$1A_g \rightarrow 1B_u$
<u>69b:</u>	504.4 (0.000)		400.3 (0.056)		452.1 (0.000)		$1A_g \rightarrow 1B_g$
	393.6 (1.438)		358.6 (1.907)		384.1 (2.221)		$1A_g \rightarrow 1B_u$

Tab.9: Von J.MICHL und R.M. JENSEN (61) berechnete Übergänge für Pentafulvalene.

<u>14</u>		<u>56</u>		<u>69a</u>	
nm	f	nm	f	nm	f
521.58	0.0000	491.33	0.0000	478.61	0.0029
511.67	0.0159	489.37	0.0205	476.90	0.0211
327.10	1.1479	371.36	1.5487	411.95	1.7831
229.00	0.0000	274.60	0.0000	313.18	0.0022
204.23	0.0000	244.02	0.0000	269.22	0.0185
		238.31	0.1021	259.59	0.0654
		238.17	0.0008	234.08	0.0075
		208.57	0.0453	222.12	0.0290

* Herrn Dr.H.G. UNGER danke ich für seine mir zugesandte Diplomarbeit.

nicht errechnet.

Vor kurzem von J.MICHL und R.M.JENSEN (61) durchgeführte Berechnungen (SCF-Technik, PPP-Verfahren mit Variation der Bindungslängen und der Resonanzintegrale) der Elektronenspektren von Fulvalen, Fulvadien und Z-Fulvatrien zeigen stärkere Abweichungen von den experimentell beobachteten Übergängen. Qualitativ richtig wird eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Kettenlänge vorausgesagt. Für die beiden langwelligen, schwachen bzw. verbotenen Banden ergibt die Rechnung eine hypsochrome Verschiebung (she. Tab.9).

Beide Rechnungen, die von M.KLESSINGER und H.G. UNGER bzw. die von J.MICHL et al, führen zu einer Hypsochromie der langwelligen schwachen oder verbotenen Übergänge. Eine experimentelle Überprüfung dieses Sachverhalts ist nicht möglich, da in allen Fällen diese intensitätsschwachen Banden von den Ausläufern der Hauptmaxima überlagert werden, die weit ins sichtbare Gebiet hineinreichen. In diesem Zusammenhang kritisch zu sehen ist, ob die von den Rechnungen postulierten, den intensiven Maxima vorgelagerten Absorptionsbanden überhaupt existieren und inwiefern die berechneten mit den tatsächlichen Lagen übereinstimmen.

Eine überraschend gute Übereinstimmung zeigt der Vergleich der UV-Spektren von Pentafulvalenen mit linearen, unsubstituierten Polyenen, die eine gleiche Anzahl von Doppelbindungen aufweisen (she. Tab.10). Verblüffend ist der sehr ähnliche Verlauf der Absorptionskurven im längerwelligen Bereich, gekennzeichnet durch drei Maxima und eine Schulter. In Tab.10 sind der besseren Übersicht halber nochmals die Banden der Fulvalene angeführt. Rein phänomenologisch gesehen zeigt dieser Vergleich, daß es sich bei Pentafulvalenen um typische Vertreter von Polyenen handelt.

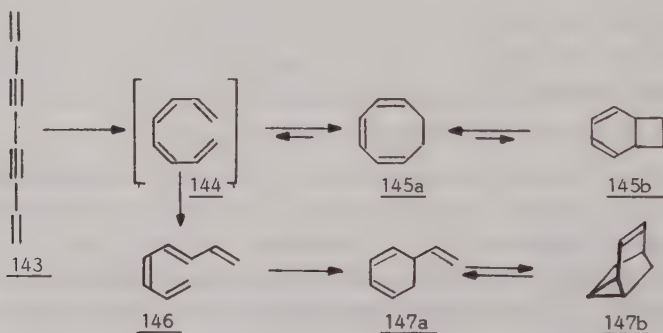
Tab.10: Lage der Absorptionsbanden (nm) von unsubstituierten Polyenen $H-(CH=CH)_n-H$ (in Isooctan^a) (108) und von Pentafulvalenen (in Pentan^b und Cyclohexan^c).

n=5:	334	318	304	291	a
<u>14:</u>	316	300	289	278	b
n=6:	364	344	328	313	a
<u>56:</u>	357	339	324	310	b
n=7:	390	368	350	332	a
<u>69a:</u>	387	366	346	330	c
<u>69b:</u>	390	368	350		c
n=8:	410	386	367	349	a
<u>115:</u>	412	389	369	353	c
<u>124:</u>	419	395	375	359	c

2.6. Electrocyclische Reaktionen von Tetraenen

Über die Achtringbildung durch Electrocyclisierung von Tetraenen wurde erstmals 1963 von H. MEISTER (109) berichtet, der bei der Thermolyse von (E,Z,Z,E)-1,8-Dimethoxiocta-1,3,5,7-tetraen das isomere 7,8-Dimethoxycycloocta-1,3,5-trien isolierte. Bis heute sind nur wenige Beispiele dieses Reaktionstyps bekannt geworden.

W. ZIEGENBEIN (110) fand bei der partiellen Hydrierung von 143 anstelle des erwarteten Tetraens 144 in guten Ausbeuten 1,3,5-Cyclooctatrien*. Das als Zwischenprodukt postulierte all-cis-Octatetraen konnte nicht gefaßt werden. 144 läßt sich photochemisch bei tiefer Temperatur in einer Matrix erzeugen. Die Halbwertszeit der Recyclisierung beträgt bei 25°C 23 sec ($E_a = 17 \text{ kcal/mol}$) (111).

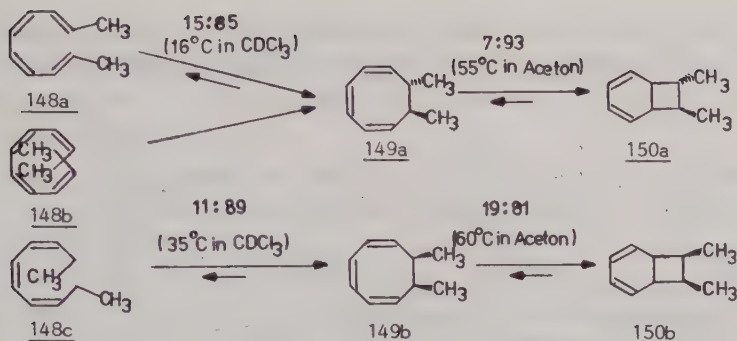


DOERING und ROTH (112) zeigten, daß sich die Rückreaktion erst bei höherer Temperatur bemerkbar macht. Hierbei wird 144 aus dem Gleichgewicht irreversibel als Valenztautomerpaar 147a/b abgeführt.**

Wesentliche Beiträge zum Verständnis dieser Isomerisierung lieferten systematische kinetische Untersuchungen von R. HUISGEN et al. (113) an Isomeren des 2,4,6,8-Decatetraens. Die Decatetraene 148a-c unterliegen bei relativ niedrigen Temperaturen electrocyclischen Ringschlüssen, deren Gleichgewichtslagen im Formelschema eingetragen sind. Bei etwas höheren Temperaturen schließt sich die reversible disrotatorische Valenzisomerisierung zu den Bicyclooctatrienen 150a,b an. Der Ringschluß erfolgt jeweils in Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln (60) streng conrotatorisch.

* Es handelt sich hier um eine präparativ nützliche Variante zur Darstellung von 145a/b.

** Zusätzlich entsteht Benzol und Ethylen durch Spaltung von 145b.



Tab.11: Freie Reaktionsenergien (kcal/mol).

<u>148a</u> - <u>149a</u> :	$\Delta G(16^\circ\text{C}) = -1.0$	<u>149a</u> - <u>150a</u> :	$\Delta G(55^\circ\text{C}) = -1.7$
<u>148c</u> - <u>149b</u> :	$\Delta G(35^\circ\text{C}) = -1.3$	<u>149b</u> - <u>150b</u> :	$\Delta G(60^\circ\text{C}) = -0.95$

Tab.12: Aktivierungsparameter.

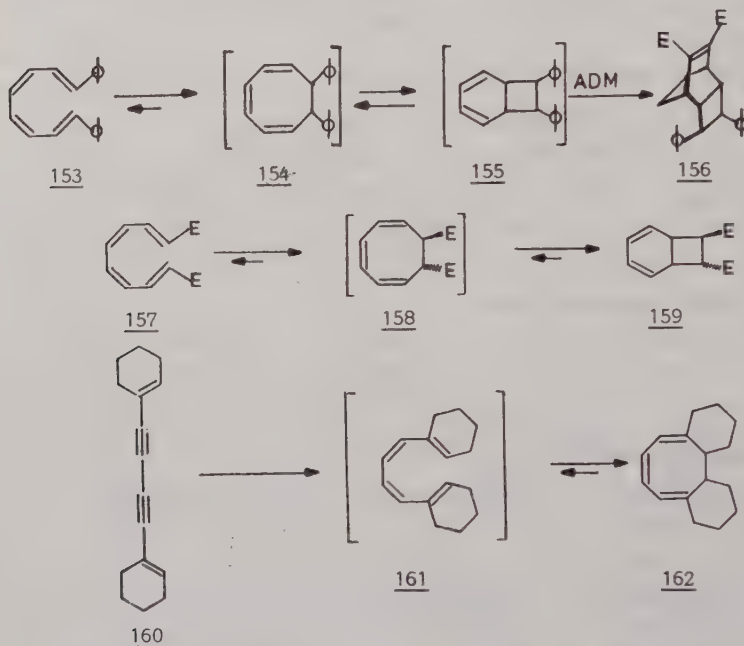
	ΔG^* (kcal/mol)	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (kcal/mol grad)
<u>148a</u> - <u>149a</u> :	20.2	15.1	-19
<u>148c</u> - <u>149b</u> :	22.5	17.8	-17
<u>148b</u> - <u>149a</u> :	25.1	21.8	-12
<u>151</u> - <u>152</u> :	29.4	28.6	-7

Bemerkenswert ist der Vergleich mit der disrotatorischen Cyclisierung von 151 (113). Der Ringschluß zu 152 erfolgt etwa 10^9 mal langsamer als bei 148a. Dieses zunächst etwas paradoxe Phänomen findet eine Erklärung in der helikalen Konformation des Tetraens 148a, die ideale Voraussetzungen für einen conrotatorischen Ringschluß bietet. Eine vergleichbare günstige Konformation, die zum sechsgliedrigen Übergangszustand führt, steht 151 nicht zur Verfügung.



Der Vergleich von 144 mit seinen 1,8-Dimethyl-Derivaten belegt, wie sehr Aktivierungsparameter und Gleichgewichtslage substituentenabhängig sind. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem wurden vor kurzem von E.N.MARVELL (114) publiziert. Beim Er-

wärmen von (E,Z,Z,E)-1,8-Diphenyloctatetraen konnte kein 154 oder 155 nachgewiesen werden, jedoch gelang es, 155 als ADM-Addukt 156 abzufangen.



Demgegenüber cyclisiert der Diester 157 bei 40°C zu 159, ohne daß das Zwischenprodukt 158 nachgewiesen werden konnte. * Bei der selektiven Hydrierung von 160 erhält man 162. Das Tetraen 161 konnte auch nach Variation der Hydrierbedingungen nicht gefaßt werden. Auf weitere Beispiele, die den drastischen Einfluß von mesomeriefähigen Substituenten auf das Octatetraen/Cyclooctatrien-Gleichgewicht verdeutlichen, sei hingewiesen (116).

2.7. Thermolyse der Pentafulvalene in Lösung

a) Thermolyse von Z- und E-Pentafulvalatrien (69a,b):

¹H-NMR-Proben (ca. 10⁻² mol/l) von 69a und 69b veränderten sich bei Raumtemperatur. Innerhalb von 3 bzw. 10 d waren nur noch Spuren an Ausgangsprodukt nachweisbar. Derselbe Vorgang spielte sich bei 69a bei 80°C innerhalb von 1.5 h, bei

* Über die Gleichgewichtslage Cyclooctatrien/Bicyclooctadien s. Lit. (115).

69b innerhalb von 5 h ab. Laut DC entstanden ausschließlich hochmolekulare Produkte. In beiden Fällen (bei Raumtemperatur und bei 80°C) konnten, abgesehen von Spuren an E-Isomerem bei der Thermolyse von 69a, zu keinem Zeitpunkt HPL-chromatographisch definierte Produkte erkannt werden.

In verdünnter Lösung werden die bimolekularen Zersetzungsprozesse stark zurückge-
drängt. Eine auf UV-Konzentration verdünnte Lösung von 69a in Toluol veränderte
sich bei Raumtemperatur im Dunkeln nur sehr langsam (ca. 3 % Extinktionsabnahme
innerhalb von 1 Woche). Erst bei Rückflußtemperatur (115°C) beobachtete man eine
rasche Abnahme der Extinktion, die nach 40 min die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes
erreicht hatte. Eine geringfügige Verschiebung des UV-Maximums um ca. 2 nm sowie
eine erhöhte Extinktion im längerwelligen Bereich legte nahe, daß E-Isomeres 69b
entstanden war. Bestätigt wurde dies durch HPLC-Kontrolle, die zeigte, daß der An-
teil des Z-Isomeren zugunsten von 69b ständig abnimmt. Nach 3 h betrug das Verhält-
nis E/Z = 1.9 : 1.7. Während dieser Zeit wurden ca. 95 % des Ausgangsmaterials zer-
stört. Weitere Produkte konnten im HPLC in keiner Phase der Thermolyse erkannt wer-
den. Erfolglos blieben auch Bemühungen, bei tieferen Temperaturen (90, 70, 50°C, in
Toluol) und durch Variation des Lösungsmittels (Ethanol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloro-
form, Pyridin und Dimethylformamid; Thermolyse jeweils bei Rückflußtemperatur) Pro-
dukte nachzuweisen, die auf einen thermischen Ringschluß hingedeutet hätten.

Thermisch wesentlich beständiger ist 69b. UV-spektroskopisch ermittelte man eine
Halbwertszeit von 1.5 h (Toluol, 115°C). Auch hier konnte kein definiertes Produkt
identifiziert werden.

b) Thermolyse des Z,Z-Pentafulvatetraens (115):

Im Vergleich zu 69a ist 115 thermisch labiler. Die HPL-chromatographisch ermittelte
Halbwertszeit (Toluol, 115°C) beträgt 9.5 min. Während der Thermolyse bildeten sich
zwei weitere, etwas langsamer laufende Produkte.* Der gut separierte Peak mit
höchster Retentionszeit ist im Laufverhalten identisch mit unabhängig synthetisiertem
E,E-Isomerem. Bei der von 115 nur geringfügig abgetrennten Komponente handelt es
sich sehr wahrscheinlich um das E,Z-Isomere ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$). Nach 50 min. Thermo-
lyse betrug das Verhältnis der Peakflächen Z,Z : E,Z : Z,Z = 9 : 4 : 3. Innerhalb
dieser Zeitspanne nahm die Menge des Ausgangsprodukts um ca. 95 % ab.
Die Isolierung von reinem E,Z-Isomeren ist nach vorläufigen Befunden nicht möglich,
da (im HPLC) keine einwandfreie Trennung von 115 erreicht werden konnte.

* Beide Komponenten waren bereits im Ausgangsprodukt vorhanden (s. 2.2.1.).

c) Thermolyse des Pentafulvapentaens (125a):

Bei der Thermolyse verdünnter Lösungen von 125a (in Deuteriochloroform oder Acetonitril bei 80 oder 140°C) konnten im ^1H -NMR-Spektrum keine neuen Signale registriert werden, die auf definierte Produkte hätten schließen lassen. Im DC konnte kein neu entstandenes Produkt identifiziert werden. Zu denselben Befunden führte die Thermolyse einer hochverdünnten Lösung in Toluol bei Rückflußtemperatur unter HPLC-Kontrolle (Halbwertszeit: 45 min).

2.7.1. Thermolyse von 69a in Gegenwart von Abfangreagenzien

Von der Thermolyse in Gegenwart von Abfangreagenzien erhofften wir uns, Produkte abzufangen, die sich bisher den Beobachtungen entzogen haben. Mangels Substanz wurden diese Versuche bislang nur an 69a vorgenommen.

a) ADM:

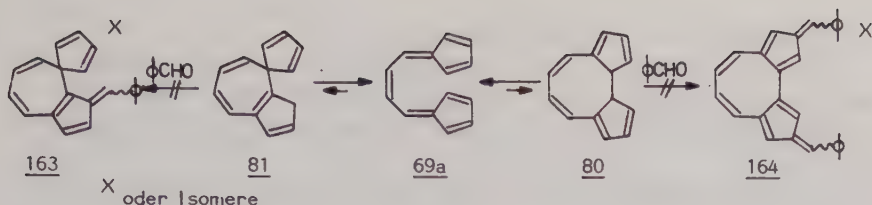
ADM hat sich in unserem Arbeitskreis als Abfangreagenz der primären Cyclisierungsprodukte von Fulvadienen bewährt (57, 63, 58, 117). Auf gleiche Weise konnte auch nachgewiesen werden, daß (E,Z,Z,E)-1,8-Diphenyloctatetraen einen Ringschluß eingeht, der sich aber aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage direkten spektroskopischen Nachweismethoden entzieht (siehe 2.6.). In unserem Falle von vorneherein nachteilig ist die hohe Bereitschaft von Pentafulvalenen, mit ADM Diels-Alder-Reaktionen einzugehen.

In einer Serie von Versuchen, bei denen verdünnte Lösungen von 69a in Toluol mit 5-100 fachen Überschuß an ADM bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt wurden, konnten nur die in 2.1.8. beschriebenen Diels-Alder-Addukte 109a,b und 110a,b isoliert werden. Wenig überschüssiges ADM erforderte längere Reaktionszeiten und ergab auf Kosten von polymeren Anteilen geringere Ausbeuten an Bisaddukten. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten bildete sich ein höherer Prozentsatz an E-Bisaddukt 110a,b. Lösungen, die zunächst ohne Abfangreagenz erhitzt wurden, ergaben nach Zusatz von ADM ebenfalls nur Diels-Alder-Addukte.

Vom Einsatz weiterer Dienophile wurde Abstand genommen. Reaktivere Abfänger führen mit Sicherheit ebenfalls zu Diels-Alder-Addukten des hier beschriebenen Typs. Weniger reaktionsbereite Dienophile dürften den bei ADM teilweise recht hohen Anteil an Verharzungsprodukten noch erhöhen.

b) Benzaldehyd/Base:

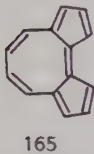
Vorausgesetzt, aus 69a entstehen in geringen Gleichgewichtskonzentrationen pericyclische Reaktionsprodukte, z.B. 80 oder 81, so sollten sich diese mit Benzaldehyd und Base als Fulvene, z.B. 164 oder 163, abfangen lassen (118). Bei der Umsetzung



von 69a mit überschüssigen Benzaldehyd und katalytischen Mengen Na-Methylat (in Methanol/THF) oder Triethylanilin (in Chloroform) bei Raumtemperatur und 50°C konnten neben dem Ausgangsprodukt nur Polymere nachgewiesen werden.

c) Oxidationsmittel als Abfangreagenz:

Versuche, eventuell vorhandenes 80 zum 14 π -stabilisierten tricyclischen Annulen 165 zu oxidieren, mißlang. Mit Iod oder Braunstein als Oxidationsmittel in benzolischer Lösung bei 40°C und 80°C bildeten sich aus 69a ausschließlich Polymere. DDQ ergab mit 69a (in Chloroform) bei Raumtemperatur momentan einen braun-schwarzen, schwerlöslichen Niederschlag, der nicht weiter untersucht wurde; es dürfte sich um Diels-Alder-Addukte handeln.



2.7.2. Photolyse von Pentafulvalenen

69a,b: Sauerstofffreie Lösungen von 69a und 69b wurden mit der 405 nm-Linie eines Quecksilberhochdruckbrenners bestrahlt. Beide Isomere erwiesen sich als photolabil. 69a isomerisiert zu 69b als einzigem nachweisbaren Produkt. Nach weitgehender Zerstörung des Edukts konnte HPL-chromatographisch ein E/Z-Verhältnis von 9:1 ermittelt werden. Bestrahlung von 69b unter den gleichen Bedingungen ergab ein E/Z-Verhältnis von 95:5.

Aufgrund der Photolabilität beider Isomere ist es unmöglich, die Lage des Gleichgewichtes zu bestimmen. Die Zusammensetzung der Proben läßt vermuten, daß das Photogleichgewicht stark auf der Seite des E-Isomeren liegt.

115 und 124: Bei der Bestrahlung des Z,Z-Isomeren 115 unter obigen Bedingungen zeigte sich, daß 115 rasch in E,Z- und E,E-Isomere übergeht. Auch hier dominieren Zersetzungsprozesse, so daß eine präparative Darstellung des E,Z-Isomeren auf diesem Wege nicht in Frage kommt.

Aus 124 entstanden in geringen Mengen E,Z-Isomeres, bei längerer Bestrahlung Spuren an Z,Z-Isomeren. Auch bei den Pentafulvatetraenen liegt wahrscheinlich das Photogleichgewicht stark auf der Seite des E,E-Isomeren (s. S. 132).

2.7.3. Gasphasenpyrolyse der Pentafulvatriene 69a,b *

Nachdem die Thermolyse von 69a in Lösung weder definierte Umlagerungsprodukte noch deren Abfangprodukte ergab, wurde das Verhalten von 69a,b in der Gasphase untersucht.

Schwierigkeiten bereitete die Sublimation der Proben. Im Vergleich zum instabileren Z-Isomeren ließ sich das E-Isomere leichter in die Gasphase überführen. In beiden Fällen verblieben jedoch beträchtliche Mengen an nicht flüchtigen polymeren Rückständen. Bei $500^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr und einer Kontaktzeit von ca. 0.1 sec (198) entstanden gelbe Pyrolysate, aus denen man chromatographisch neben polymerem Material gelbliche, luftempfindliche Öle isolierte, die bei Raumtemperatur rasch verharzten. Die Ausbeuten, bezogen auf sublimiertes Produkt, betrugen bei 69a 64 %, bei 69b 72 %. Pyrolysetemperaturen von 400°C und 600°C führten in wesentlich geringeren Ausbeuten zum gleichen Produktgemisch (Hochfeld ^1H -NMR- und GC-Kontrolle).

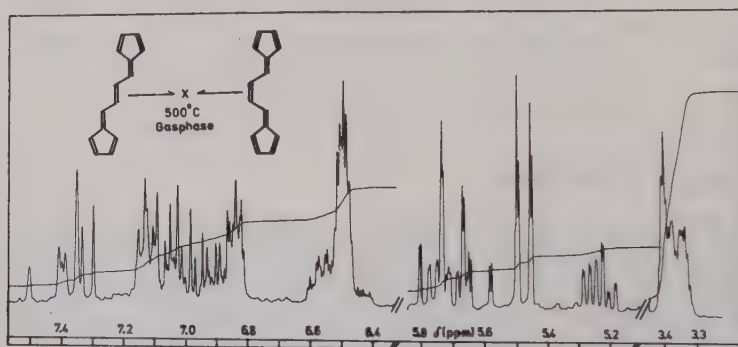


Abb. 13: ^1H -NMR-Spektrum des Pyrolysats aus 69a bzw. 69b (CDCl_3 , 270 MHz)

Beide Proben ergaben identische, nicht interpretierbare ^1H -NMR-Spektren (Abb.13). und wiesen im GC (Glaskapillarsäule) die gleiche Produktverteilung auf. Es handelt sich mindestens um 5 Komponenten, die laut GC-MS-Analyse ** alle das Molekulargewicht 180 aufwiesen, also isomer zum Ausgangsprodukt sind. Sämtliche Massenspektren sind untereinander praktisch deckungsgleich und ähneln stark denen der Pentafulvatriene. Durch HPLC und GC (an konventionellen Säulen) konnte das Gemisch nicht aufgetrennt werden.

Die Pyrolysen von 115, 124 und 125a wurden mangels Substanz zurückgestellt.

* Frau Dr. G.L.McMullen danke ich sehr herzlich für die Durchführung dieser Pyrolysen.

** An dieser Stelle sei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, für die GC-MS-Untersuchungen bestens gedankt.

2.7.4. Strukturaufklärung der Pyrolyseprodukte

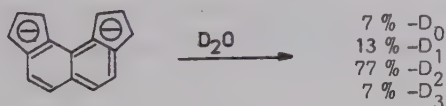
Die spektroskopischen Daten sind wenig informativ. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb.13) findet man überwiegend Signale von olefinischen Protonen. Signale unterhalb von $\delta = 7.0$ ppm deuten auf aromatische Bestandteile hin. Allyl- oder benzylständige Protonen erscheinen im Bereich $\delta = 3.3\text{--}3.4$ ppm. Einen Hinweis auf Aromaten oder hochsubstituierte, cyclische, konjugierte Diene liefert das UV-Spektrum mit Hauptbanden bei 254, 262 und 278 nm. Keine zusätzlichen Informationen ergeben die IR-Daten.

Bei der Umsetzung des Pyrolysats mit Benzaldehyd in Gegenwart von Na-Ethylat (in Ethanol) war nach kurzer Zeit kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Chromatographisch isolierte man eine gelbe, schlecht kristallisierende Substanz, die im HPLC mindestens 8 Komponenten aufwies. Fraktionierte Kristallisation ergab keine ^1H -NMR-spektroskopisch identifizierbare Spezies. Aus der gelben Farbe der Kondensationsprodukte ($\lambda_{\text{max}} = 371$ nm) ließ sich schließen, daß es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus substituierten Fulvenen handelt. Dies deutete darauf hin, daß die Komponenten im Pyrolysat Cyclopentadienuntereinheiten besitzen.

Behandelte man eine Lösung des Pyrolysats in THF bei tiefer Temperatur mit n-Butyllithium, so entstand momentan eine intensiv rotviolette Lösung, die bei striktem Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil ist. Nach Zugabe von Wasser erhielt man das identische Produktgemisch zurück. Der selbe Versuch, ausgeführt mit D_2O , belegt, daß die aliphatischen Protonen zu ca. 50 % ausgetauscht wurden. Bestätigt wurde dies durch das Massenspektrum der deuterierten Probe, das einen intensiven, um 2 Masseneinheiten höheren Molekülionenpeak ($m/e = 182$) aufwies. Zusätzlich traten noch schwächere Signale bei $m/e = 183$ und 184 auf. * Demnach liegen im Gemisch Bestandteile mit zwei Cyclopentadieneinheiten vor.

Bei der katalytischen Hydrierung (Pt, Essigester, Normaldruck) werden rasch drei Doppelbindungen abgesättigt. Das Massenspektrum weist einen um sechs Masseneinheiten höheren M^+ -Peak aus. Mehrtägiges Hydrieren oder drastischere Reaktionsbedingungen (Pt, Essigester, 140°C , 20 bar) führen zu keiner weiteren Aufnahme von Wasserstoff.

* Die Reaktion von Bisanionen dieses Typs mit D_2O ergibt im allgemeinen keine einheitlichen Deuterierungsprodukte. T.J.KATZ (19) ermittelte z.B. beim Quenchen des Dilithium-dicyclopenta [a,h] naphthalenids mit D_2O die unten angegebene Deuteriumverteilung.



Aus dem UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 280(\text{sh}, 4040) 275(3870)\text{nm}$) schließt man aufgrund der niedrigen Extinktionswerte auf die Anwesenheit eines aromatischen Kerns. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb.14) erkennt man eindeutig zwei Ethylgruppen, deren Methyleneinheiten ($\delta = 2.60, 2.58\text{ ppm}$) benzylich sein sollten. Zusätzlich belegt werden die Ethylreste durch das Massenspektrum, das die Abspaltung von Methyl- und Ethylfragmenten anzeigt. Signale aromatischer Protonen ($\delta = 6.95, 6.88\text{ ppm}$) weisen auf einen hochsubstituierten Benzolkern hin. Laut H/D-Austauschexperimenten müssen zwei Cyclopentadien-

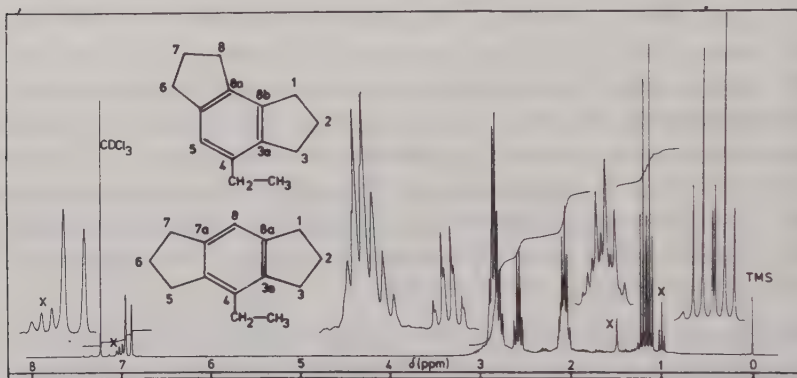


Abb.14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 166a,b ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (3:1), 250 MHz).

$\delta = 6.95(\text{s}), 6.88(\text{s}), 2.91-2.77(\text{m}), 2.60(\text{q}, \text{CH}_2\text{CH}_3, J = 8\text{ Hz}), 2.58(\text{q}, \text{CH}_2\text{CH}_3, J = 8\text{ Hz}), 2.15-2.01(\text{m}), 1.20(\text{t}, \text{CH}_2\text{CH}_3, J = 8\text{ Hz}), 1.13(\text{t}, \text{CH}_2\text{CH}_3, J = 8\text{ Hz})$.

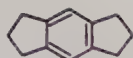
X nicht identifizierte Verunreinigung

einheiten vorgelegen haben, die bei der Hydrierung abgesättigt wurden. Aus dem Integrationsverhältnis der aromatischen zu den aliphatischen Signalen schließen wir auf ein Gemisch der beiden Hexahydroindacene 166a,b im ungefähren Verhältnis 4:3. *

Mit diesem Vorschlag in gutem Einklang sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 167a, 167b und 168. 4-Ethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-as-indacen ist in der Literatur (123) beschrieben, spektroskopische Daten sind aber nicht publiziert.

Von den reinen Komponenten des Hexahydroindacen-Gemisches erwarteten wir eine zusätzliche Absicherung. Leider ist es noch nicht gelungen, das Gemisch aufzutrennen (GC, HPLC). Auch Versuche zur Trennung über kristalline Pikrate blieben bislang erfolglos.

* Die Zuordnung dieses Isomerenverhältnisses ist nicht gesichert.



167a (121)

$\delta=2.02(\text{dt}, 4, J=7\text{Hz})$
 $2.78(\text{t}, 8, J=7\text{Hz})$
 $6.88(\text{s}, 2)$

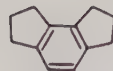
(CCl_4)



167b (120)

$\delta=2.02(\text{m}, 4)$
 $2.75(\text{q}, 8)$
 $7.00(\text{s}, 2)$

(CDCl_3)

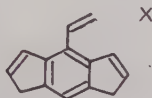


168 (122) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}\phi$

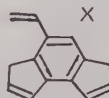
$\delta=1.83(\text{m}, 6)$
 $2.70(\text{m}, 12)$
 $6.75(\text{s}, 1)$
 $7.17(\text{m}, 5)$

(CDCl_3)

Primärprodukte der Pyrolyse von 69a,b müssen folglich Styrole des Typs 169a,b sein. Von 169a sind zwei weitere, von 169b drei weitere Isomere möglich, die durch H-Verschiebung in den Fünfringen entstehen. Dies erklärt das komplexe GC und ^1H -NMR-Spektrum des Pyrolysats.



169a



169b

X
 oder Tautomere

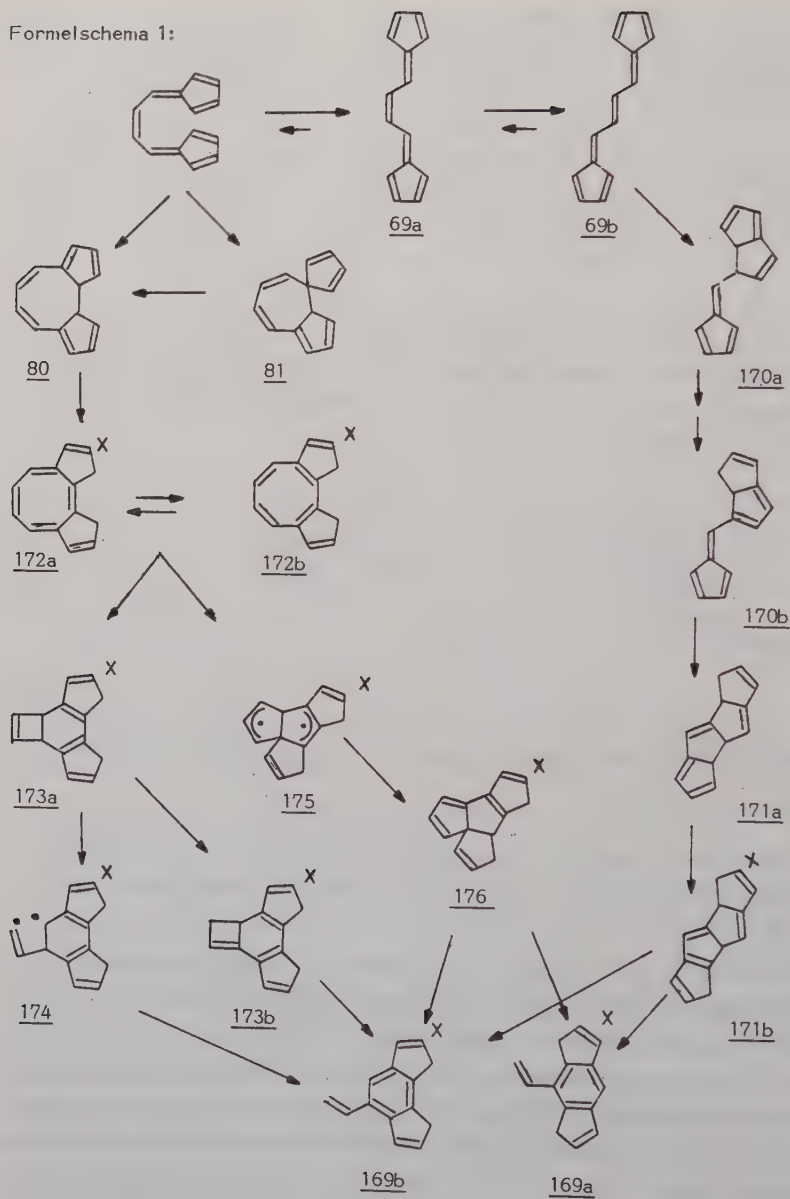
2.7.5. Spekulation über die Genese des s- und as-Dihydroindacengerüsts bei der Pyrolyse von 69a,b

Über die Bildung der s- und as-Dihydroindacene 169a und 169b aus den Pentafulva-trienen 69a,b läßt sich nur spekulieren; drei Wege werden zur Diskussion gestellt (she. Formelschema 1).

Die beiden Fulvatriene 69a und 69b sollten bei 500°C rasch ineinander überführbar sein. *Naheliegender und in der Literatur an mehreren vinylogenen Fulvenen untersucht (124) ist die Umlagerung von 69b zum Dihydropentalen 170a als Primärprodukt. (170a kann auch aus 69a entstehen, jedoch ist dieser Prozess sterisch wesentlich ungünstiger.) Zwei aufeinander folgende 1,5-Shifts ergeben 170b. (Dem Formelbild liegen kinetisch kontrollierte 1,5-Verschiebungen zugrunde. Unter den drastischen Reaktionsbedingungen

* Für die Isomerisierungsbarriere der mittleren Doppelbindung in Hexatrienen werden Werte von 40 - 43 kcal/mol angenommen (127).

Formelschema 1:



X oder Tautomere

können jedoch thermisch verbotene 1,3- und 1,7-Shifts nicht ausgeschlossen werden.) Erneuter 8 π -Ringschluß von 170b führt zum tetracyclischen Gerüst 171a, das durch weitere sigmatrope Shifts z.B. in 171b übergehen kann. Im letzten Schritt wird die Dihydropentaleneinheit von 171b in Styrol umgewandelt, wobei das s- und as-Dihydroindacengerüst 169a bzw. 169b ausgebildet wird. Über den Mechanismus von diesem letzten Schritt herrscht keine Klarheit.

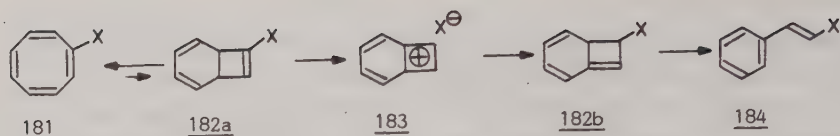
Das erste Beispiel für diese Umlagerung wurde von T.J.KATZ et al. gefunden (126). Die Pyrolyse von 177 bei 575°C ergibt in mittleren Ausbeuten 179 und Spuren an Styrol. Bei höheren Temperaturen entsteht ausschließlich Styrol. Mechanistische Aspekte der Styrolbildung werden nicht diskutiert.



Während das s-Dihydroindacengerüst recht plausibel auf dem voranstehend diskutierten Weg entstehen kann, kann sich das as-Dihydroindacenderivat auch auf anderem Wege bilden. Intramolekulare Cyclisierung des im Gleichgewicht vorhandenen Z-Isomeren 69a führt unter Knüpfung des Achtringes 80 und nachfolgenden H-Verschiebungen zu den anellierten Cyclooctatrienderivaten 172a,b. Alternativ hierzu wäre auch die Entstehung von 172a,b über den Siebenring 81 plausibel. Ringaufweitungen bei Spiroverbindungen ähnlichen Typs sind in der Literatur beschrieben (129). Vom Valenzisomeren 173a führt dann der Weg über das Diradikal 174 zu 169b. Ebenfalls denkbar wäre ein 1,3-Shift in 173a zu 173b, dessen Cyclobutenteil zum Styrol 169b öffnet. Diese Varianten erklären nur die Bildung von 169b, können also nicht die einzigen stattfindenden Reaktionen sein.

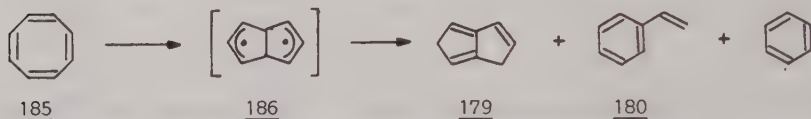
Ob 173a als Zwischenprodukt in Betracht kommt, ist zweifelhaft. Über das thermische Verhalten von Bicyclooctatrienen unter den in unserem Falle herrschenden drastischen Bedingungen liegen unseres Wissens keine Untersuchungen vor, die für die Entstehung des Diradikals 174 sprechen würden.

Kritisch zu sehen ist auch der Weg über 173b. Zwar ist bekannt, daß Cyclooctatetraene mit nucleofugen Substituenten unter relativ milden Bedingungen (100 – 200°C) in Styrole übergehen, jedoch verläuft diese Umlagerung nach eingehenden Studien R.HUISGENS, (128) über die ionische Spezies 183.



X = F, Cl, Br, OAc

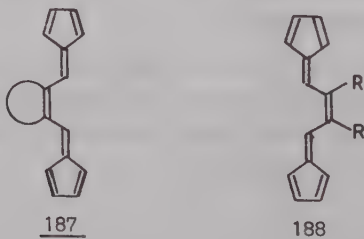
Eine weitere Deutungsmöglichkeit, die eine über das Diradikal 175 verlaufende Reaktion annimmt, stützt sich auf Pyrolyseuntersuchungen an COT (130) und einigen hochsubstituierten Derivaten (131). Die Pyrolyse von 185 bei 500 – 550°C liefert das Dihydropentalen 179 als Hauptprodukt. Bei höheren Temperaturen entstehen Styrol und Benzol. Auf weitere mechanistische Details, insbesondere auf die Genese des Styrols, wird nicht eingegangen. Die Autoren verweisen auf die komplexe Energiehyperfläche des C_8H_8 -Systems.



Aus der oben dargelegten Studie an COT und aus der von T.J.KATZ et al. (126) beobachteten Dihydropentalen-Styrol-Umwandlung folgt, daß die Entstehung von 169a,b auch über die Route 172a,b – 175 – 176 erklärt werden könnte. Ob aus 176 nur das as- oder auch das s-Dihydroindacenderivat entstehen kann, ist aufgrund mangelnder Kenntnisse über den Mechanismus dieses Schrittes nicht zu entscheiden.

Wichtige Informationen über den tatsächlichen Reaktionsverlauf würde man erhalten, wenn es gelänge, bei tieferen Pyrolysetemperaturen Zwischenprodukte zu isolieren. Versuchen in dieser Richtung war bislang leider noch kein Erfolg beschieden.

Weitere Hinweise über den mechanistischen Ablauf der Umlagerung erwarten wir von fixierten und substituierten Fulvatrienen des Typs 187 und 188, bei denen der 69b – 170a entsprechende Reaktionsschritt aufgrund sterischer Faktoren stark benachteiligt sein sollte.



2.8. Diskussion

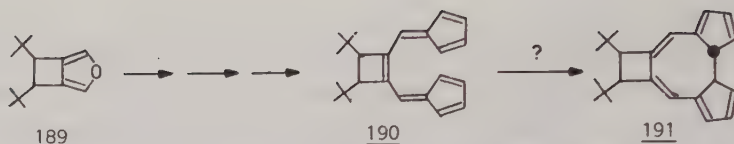
Konformative Betrachtungen zeigen, daß bei 69a ein conrotatorischer α,ω -Ringschluß wenig wahrscheinlich ist (she. S. 10). Hingegen erscheint der entsprechende, von MO-Rechnungen (she. S. 11) geforderte distotatorische Prozess am Modell günstiger. Für den Befund, daß bei der Thermolyse von 69a in Lösung keine definierten Produkte, insbesondere kein Achtring-Cyclisierungsprodukt nachweisbar war, könnten im wesentlichen zwei spekulative Gründe verantwortlich gemacht werden.

Aus den qualitativen Modellbetrachtungen wird ersichtlich, daß die Aktivierungsparameter für eine α,ω -Cyclisierung höher liegen müssen als bei Fulvadienen und Octatetraenen. Möglicherweise wäre der Ringschluß von 69a bei höherer Temperatur in Lösung realisierbar. Limitierende Faktoren sind aber einerseits die begrenzte thermische Stabilität des Fulvatriens, andererseits die konkurrierende Umlagerung des Moleküls in das E-Isomere, das zu der angestrebten electrocyclischen Reaktion nicht mehr befähigt ist. Nicht ausgeschlossen werden kann auch, daß eventuell entstandenes Cyclisierungsprodukt unter den Reaktionsbedingungen zerstört wurde.

Der zweite wesentliche Gesichtspunkt wäre ein Gleichgewicht zwischen 69a und 80 (oder 81), das stark auf der Seite des Ausgangsprodukts liegt. (Vergleiche hierzu die Synthese des [18] Annulens 131 aus 129 (she. 2.3)). Kritisch zu betrachten sind die durchgeführten Abfangexperimente. Die negativen Befunde könnten mit der Wahl der hierfür verwendeten Reagenzien zusammenhängen. Es kommt nur eine eng begrenzte Anzahl von Abfangreagenzien in Betracht, die sich selektiv mit dem nachzuweisenden Cyclisierungsprodukt umsetzen.

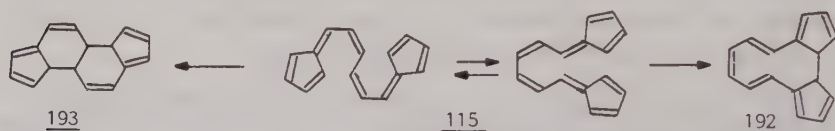
Die Gasphasenpyrolyse von 69a,b liefert keine zusätzlichen Informationen. Entscheidende Indizien für einen der zur Diskussion gestellten Mechanismen sind nur durch weitere Untersuchungen von spezifisch substituierten (markierten) bzw. anellierten Derivaten zu erhalten oder wenn es gelingt, Zwischenprodukte zu fassen. Weitere Hinweise könnten sich auch aus den noch ausstehenden Pyrolysen von 115, 124 und 125a ergeben.

Wie bereits erwähnt, ist der Übergangszustand für eine conrotatorische α,ω -Cyclisierung bei 69a ungünstig. Günstige Voraussetzungen für diesen Prozess sind laut Modell bei 190 vorhanden. Der anellierte Vierring weitet das Molekül auf, die beiden α,ω -Zentren in den Fulvenylresten stehen in der helicalen Konformation ziemlich ge-

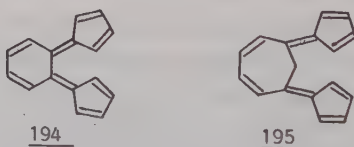


nau übereinander. Die Synthese von 190, ausgehend von dem nach Abschluß dieser Arbeiten von P.J.GARRATT (132) beschriebenen Furanderivat 189, ist geplant.

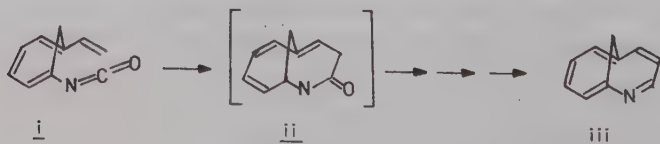
Von vorneherein gering waren die Chancen einer α,ω -Elektrocyclisierung beim Z,Z-Pentafulvatetraen. Abgesehen von Entropiefaktoren, die die hierzu erforderliche Konformation stark benachteiligen, dürfte der Ringschluß zu 192 schon allein aufgrund der sterischen Wechselwirkung der H-Atome in 1,6-Position unmöglich sein. Eher möglich wäre eine formale intramolekulare "criss-cross-Cycloaddition" (133) zu 193 gewesen, für die das Modell günstige Voraussetzungen aufweist.



Interessant wäre die Synthese und das Studium des thermischen Verhaltens der sterisch fixierten Fulvatetraene 194 und 195. Bei 194 ist ein α,ω -Ringschluß (12 oder 16- π Prozess) ziemlich wahrscheinlich, bei 195 bestehen laut Modell berechnete Hoffnungen, zudem würden 1,5-H-Shifts des Primärprodukts zu einem Derivat des [10] Annulens führen.*



* Vergleiche hierzu die Synthese des überbrückten Aza [10]annulens iii durch thermischen Ringschluß von i (65). Ähnliche Isomerisierungen s. auch Fußnote auf S. 32.



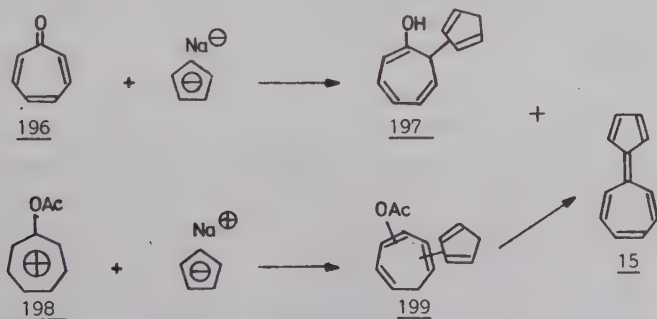
Ebenfalls erfolglos verlief die Thermolyse des sterisch fixierten Pentafulvapentaens 125a. Spekulativ ist, ob die Cyclisierung durch sterische Faktoren, sei es durch eine energetisch ungünstige Konformation oder durch den nicht planaren Trienteil des Moleküls vereitelt wird, oder ob sich dieser Prozess durch rasche Zerstörung eventuell entstandenen Produkts nicht beobachten läßt. Auch hier wäre ein Gleichgewicht, das stark auf der Seite des Edukts liegt, diskutierbar.

Photolysestudien wurden bislang an 69a, 69b, 115 und 124 durchgeführt. Dominierende Reaktion war neben Verharzungsprozessen die Z/E-Isomerisierung. Das Photogleichgewicht dürfte unter den von uns gewählten Bestrahlungsbedingungen weitgehend auf der Seite des E- bzw. E,E-Isomeren liegen.

3. SESQUIFULVALENE *

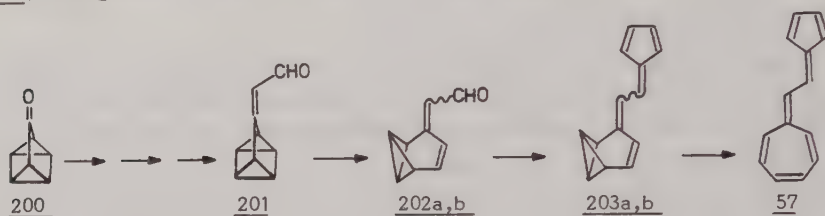
H.PRINZBACH und W.ROSSWOG (31a,b) gelang 1961 erstmals die Darstellung des Sesquifulvalens aus Tropon und Na-Cyclopentadienid. Der von ihnen eingeschlagene Syntheseweg gestattete es jedoch nicht, diese reaktive Verbindung in reiner Form zu isolieren. Zahlreiche substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden ebenfalls in diesem Arbeitskreis hergestellt.

Über einen ergiebigeren Zugang zu Sesquifulvalen wurde 1972 von M.NEUENSCHWANDER und W.K.SCHENK (31c,d) berichtet. 15 entsteht bei der Gasphasenpyrolyse von 199 bei 350°C in Gegenwart von Basen und anschließendem Abschrecken auf -70°C in einer Ausbeute von 70 - 80 %. Die früheren Angaben wurden voll bestätigt. 15 ist ein reaktives Polyen, empfindlich gegenüber Säuren und Sauerstoff.

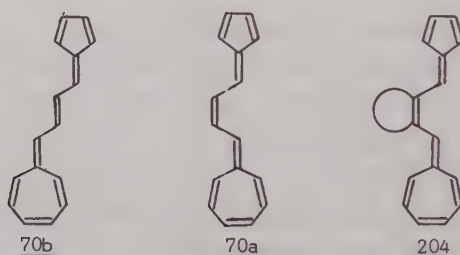


* Die korrekte Bezeichnung Hepta-penta-fulvalen ist wenig gebräuchlich.

Sesquifulvadien, das nächst höhere Vinyloge von 15, wurde – nach mehreren vergeblichen Versuchen anderer Gruppen – vor kurzem in unserem Arbeitskreis synthetisiert (58, 117, 134). Eine zentrale Rolle bei dieser Synthese spielt die Quadricyclan-Tri-cyclohepten-Umlagerung des Aldehyds 201 zu 202. Die Gesamtausbeute an 57 (bez. auf 200) beträgt 24 %.

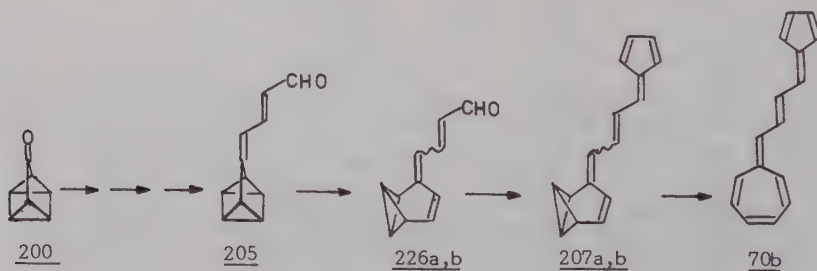


Gegenstand dieses Kapitels ist die Synthese des E-Sesquifulvatriens 70b und Versuche zur Darstellung des Sesquifulvatriens 70a sowie eines Z-fixierten Sesquifulvatriens 204. Das thermische Verhalten von 70b in Lösung und in der Gasphase wird untersucht.

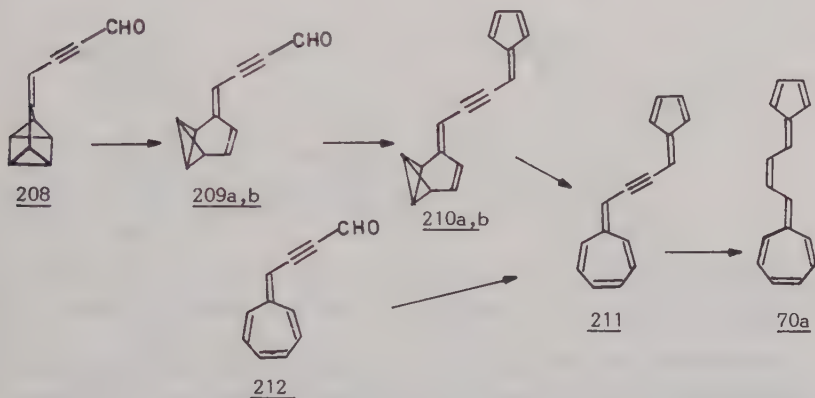


3.1. Synthesekonzeption für E- und Z-Sesquifulvatrien (70b,a)

In Anlehnung an die Synthese des Sesquifulvadiens sollte 70b auf folgendem Wege darstellbar sein:



Nach den bisherigen Erfahrungen mit Pentafulvatrienen und -tetraenen (s. 2.7.2) schien eine photochemische E/Z-Isomerisierung von 70b zu 70a wenig aussichtsreich. Deshalb befassten wir uns mit dem gezielten Aufbau des Z-Sesquifulvatriengerüsts. Partielle Hydrierung des Fulvadienins 211 sollte 70a ergeben. Als Vorstufen bieten sich die Aldehyde 208 oder 212 an.



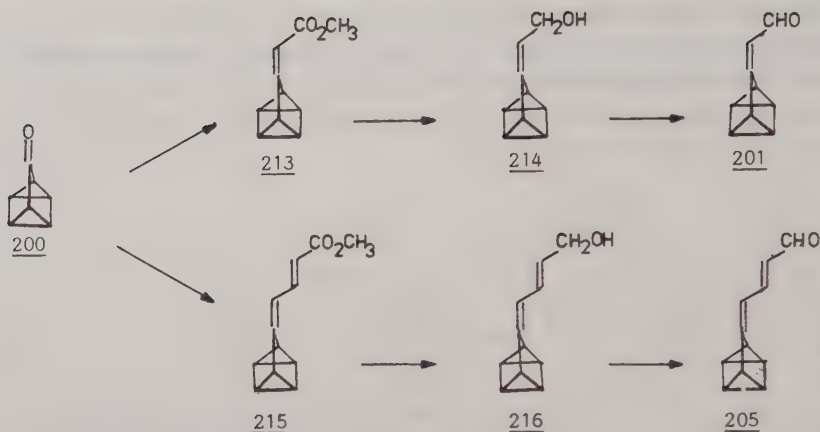
3.2. Zweifache Vinylogisierung von Quadricyclanon

Von mehreren bewährten Methoden zur Vinylogisierung eines Ketons um 4-C-Einheiten (135) erschienen die meisten wenig aussichtsreich, da das Quadricyclangerüst säure= labil ist. Von einer prinzipiell möglichen Synthese von 205 durch sukzessive Ver= längerung von 200 um jeweils eine Doppelbindung wurde Abstand genommen.

Vorversuche ergaben, daß sich 200 (151) in einer Wittig-Horner-Reaktion problemlos mit dem kommerziell erhältlichen Trimethylphosphonoacetat (136) zu dem Ester 213 um= setzt und über den Alkohol 214 durch Braunsteinoxidation (137) in befriedigender Ge= samtausbeute (31 %) zu dem bereits in unserem Arbeitskreis von H.BINGMANN (58, 117, 134) beschriebenen Aldehyd 201 führte.

Dieselbe Reaktionssequenz mit Methyl-4-diethylphosphonocrotonat (138) (THF, Na-Hydrid) lieferte den Ester 215 in Form feiner, weißer Kristalle (52 %, Schmp. 59–60°C), der nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (Ether, –30°C) den Alkohol 216 als farbloses, zersetzliches Öl (91 %) ergab.* Die Oxidation mit Braunstein in Aceton

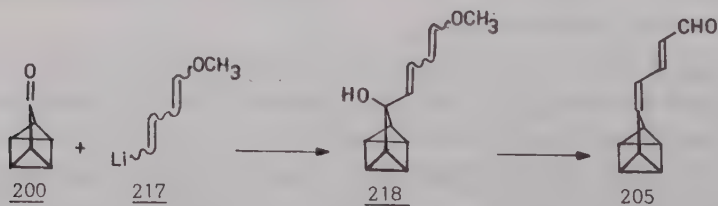
* Die naheliegende Reduktion von 215 zu 205 mit Diisobutylaluminiumhydrid (139) (Toluol, –78°C) mißlang. Man erhielt ein Gemisch aus 216 und Ausgangsprodukt im Verhältnis 1:1.



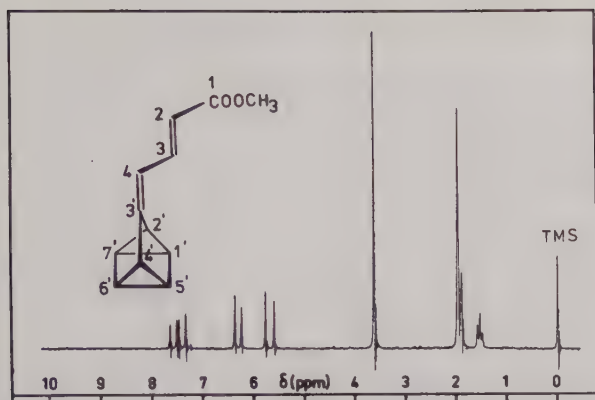
ergab schließlich 205 (70 %). Der in einer Gesamtausbeute von 33 % isolierte Aldehyd 205 kristallisiert aus Ether in Form von gelben, büschelförmigen Nadeln (Schmp. 71°C)*.

Einige Zeit nach Abschluß der oben beschriebenen dreistufigen Synthese von 205 wurde von R.H.WOLLENBERG (140) eine neue Methode publiziert, nach der α,β - und $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Aldehyde in einem Reaktionsschritt aus Ketonen unter schonenden Bedingungen und in guten Ausbeuten erhalten werden können. Als Reagenz für die zweifache Vinylogisierung wird 4-Methoxybutadienyllithium eingesetzt.

Die Umsetzung von 200 mit 217 in THF bei -78°C führte zum Tetracycloheptanol 218, der bereits beim extraktiven Aufarbeiten teilweise in 205 überging. 218 ist sehr labil, kann aber durch PSC bei 0°C in ^1H -NMR-spektroskopisch reiner Form als farbloses Öl erhalten werden. Nach Zusatz von Spuren Salzsäure zum getrockneten Rohextrakt wandelte sich 218 glatt in 205 um (62 %). Diese Methode zur Vinylogisierung von Quadricyclanon ist der mehrstufigen Synthese von 205 im Hinblick auf Arbeitsaufwand und Ausbeute überlegen.

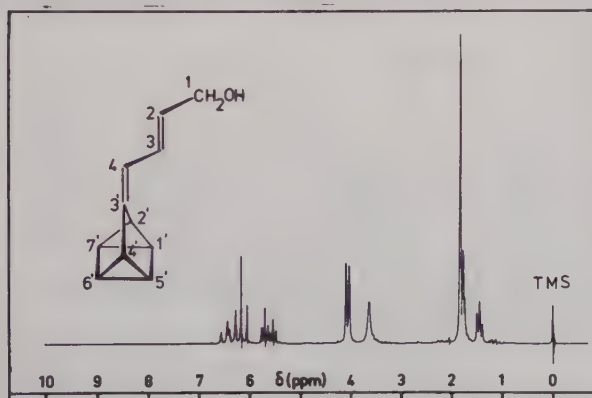


* Versuche zur einstufigen doppelten Vinylogisierung nach der Methode von WITTIG und FROMMELT (135e,f) mit Crotylidencyclohexylamin blieben erfolglos.



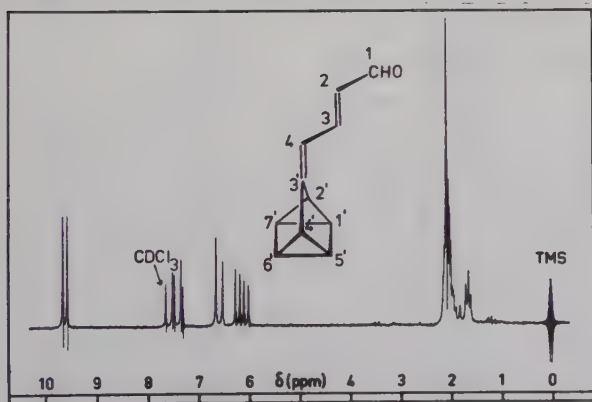
$\delta = 7.56(\text{dd}, 3\text{-H}),$
 $6.32(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $5.76(\text{d}, 2\text{-H}),$
 $3.71(\text{s}, \text{CO}_2\text{CH}_3),$
 $2.05\text{--}2.00(\text{m},$
 $1'(7'), 2', 5'(6')\text{-H}),$
 $1.55(\text{mc}, 4'\text{-H}).$

$J_{2,3} = 15,$
 $J_{3,4} = 11.5 \text{ Hz}.$



$\delta = 6.43(\text{dd}, 3\text{-H}),$
 $6.13(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $5.64(\text{dt}, 2\text{-H}),$
 $4.08(\text{d}, 1\text{-H}),$
 $3.65(\text{br. s}, \text{OH}),$
 $1.90\text{--}1.70(\text{m},$
 $1'(7'), 2', 5'(6')\text{-H}),$
 $1.45(\text{mc}, 4'\text{-H}).$

$J_{1,2} = 6, J_{2,3} = 14.5$
 $J_{3,4} = 11 \text{ Hz}.$



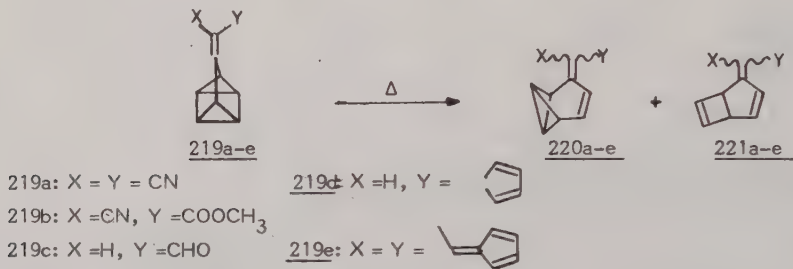
$\delta = 9.61(\text{d}, 1\text{-H}),$
 $7.48(\text{dd}, 3\text{-H}),$
 $6.58(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $6.13(\text{dd}, 2\text{-H}),$
 $2.20\text{--}1.90(\text{m},$
 $1'(7'), 2', 5'(6')\text{-H}),$
 $1.64(\text{mc}, 4'\text{-H}).$

$J_{1,2} = 7.5,$
 $J_{2,3} = 15, J_{3,4} = 12 \text{ Hz}.$

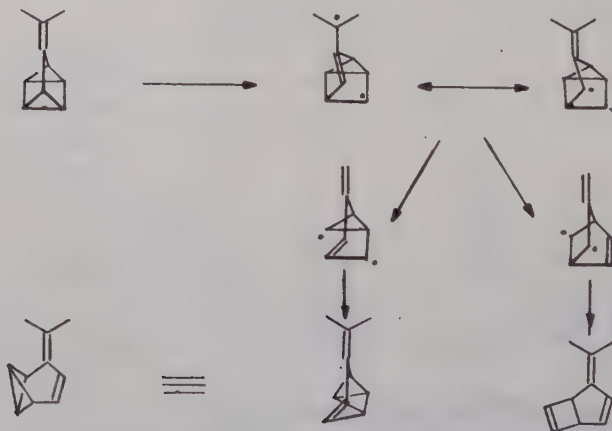
Abb. 15, 16 und 17: ^1H -NMR-Spektren von 215 (CCl_4 , 90 MHz), 216 (CCl_4 , 90 MHz) und 205 (CDCl_3 , 90 MHz).

3.3. Thermische Isomerisierung von Methylenquadricyclanen und Quadricyclanon

Die substituierten Methylenquadricyclane 219a-e lagern sich thermisch in die Valenzisomeren 220a-e und 221a-e um (117, 141). Hervorzuheben ist die präparativ bedeutungsvolle Isomerisierung des Quadricyclanon, die in 30-35 %-iger Ausbeute das tricyclische Tropon-Synthon 222 ergibt (117, 142).

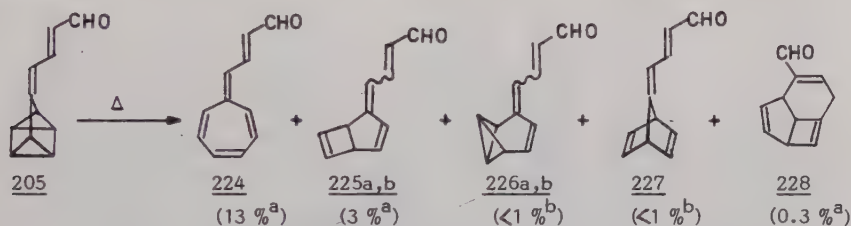


Nach eingehenden Untersuchungen wird für diese Umlagerung folgender radikalischer Mechanismus mit partiell ionischem Charakter angenommen:



3.3.1. Thermolyse von 205*

¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte man für 205 bei 130°C in Acetonitril eine Halbwertszeit von 23 min. Eine kräftige braune Verfärbung zeigte an, daß hierbei erhebliche Mengen an Verharzungsprodukten entstehen. Nach Abtrennung der hochmolekularen Anteile bei einer nach 6 Halbwertszeiten abgebrochenen Thermolyseprobe ließen sich HPL-chromatographisch neben ca. 1 % Ausgangsprodukt 7 neue Komponenten nachweisen. Hauptprodukte sind das Heptafulvenderivat 224 und die bicyclischen Aldehyde 225a,b. Bei den Nebenprodukten, deren relative Anteile durchweg unter 1 % lagen, handelt es sich um die tricyclischen Aldehyde 226a,b, um das Norbornadienderivat 227 und um eine weitere, in Spuren vorhandene Komponente, der wir Struktur 228 zuordnen. Die Identität von 226a,b und 227 ist durch unabhängig synthetisierte Vergleichsproben gesichert.



^a isolierte Ausbeuten

^b HPL-chromatographisch abgeschätzt

Eine im präparativen Maßstab durchgeführte Thermolyse (CH₃CN, 130°C, 140 min) ergab nach PSC-Aufarbeitung 224 als Hauptprodukt (13 %). Es handelt sich um ein luftempfindliches, zähes Öl, das nicht kristallisiert werden konnte. Das Gemisch 225a,b (E/Z=11:2) isolierte man in einer Ausbeute von 3 % als gelbstichiges Öl, das bei Raumtemperatur langsam erstarrt; es konnte nicht weiter aufgetrennt werden. 224 und 225a,b wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert. Nicht in reiner Form konnten 226a,b und 227 gewonnen werden. Diese Komponenten befanden sich als Mischfraktion zusammen mit dem Edukt in einer Zone, die von 224 und 225a,b nur ungenügend abgetrennt war. Chromatographisch problemlos isolierbar, obgleich nur in einer Ausbeute von 0.3 %, war die Spurenkomponente, für die aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (Abb. 20) Struktur 228 vorgeschlagen wird. Weitere spektroskopische Daten von 228 sind wenig informativ. Charakteristisch für einen α,β -ungesättigten Aldehyd ist die Carbonylbande bei 1680 cm⁻¹. Im Massenspektrum wird durch den Basispeak bei m/e = 129 die Abspaltung von -CHO angezeigt. Aufschlußreiche ¹³C-NMR-Daten konnten noch nicht erhalten werden.

* Bei der Gasphasenpyrolyse von 205 (250, 300 und 400°C, 10⁻³ Torr) konnte nur Phenol isoliert werden.

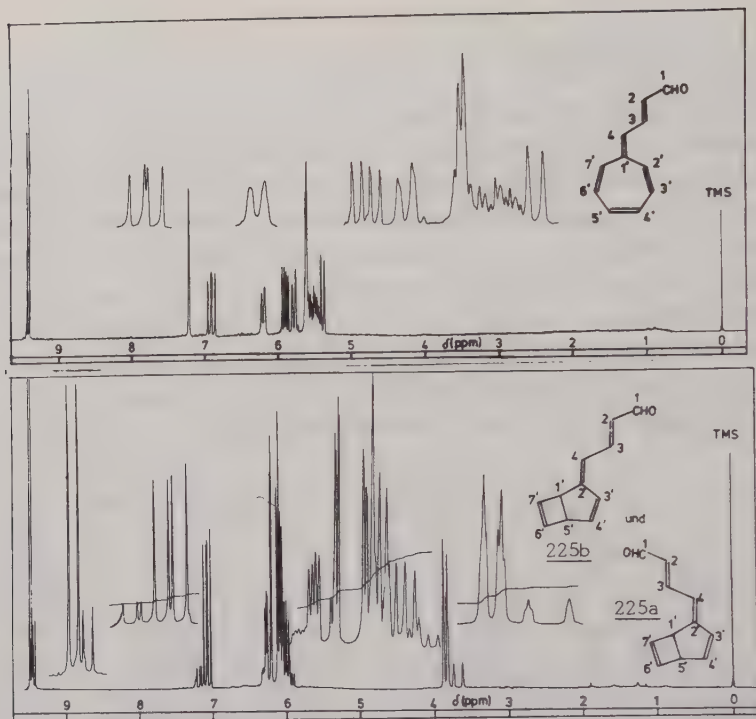


Abb. 18 und 19: ^1H -NMR-Spektren von 224 und 225a,b ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1), 270 MHz)
224: δ =9.38(d, 1-H), 6.89(dd, 3-H), 6.19(br. d, 2'-H), 5.89(ddt, 2-H), 5.59(mc, 5'-H),
 5.77(mc, 7'-H), 5.60(mc, 4'-H), 5.56(mc, 3'-H), 5.46(mc, 6'-H), 5.38(br. d, 4-H).

$J_{1,2} = 8.0$	$J_{2',3'} = 12.0$	$J_{4',5'} = 12.0$
$J_{2,3} = 14.5$	$J_{2',4'} = 0.5-1.0$	$J_{5',6'} = 9.0$
$J_{3,4} = 12.0$	$J_{2',7'} = 2.0$	$J_{6',7'} = 12.0 \text{ Hz}$
$J_{4,7'} = 0.5-1.0$	$J_{3',4'} = 9.0$	

225b: δ =9.45(d, 1-H), 7.07(dd, 3-H), 6.27(dd, 4'-H), 6.19(dd, 6'-H), 6.11(dd, 7'-H),
 6.08(dd, 3'-H), 6.06(br. d, 4-H), 6.01(dd, 2-H), 3.87(mc, 1'-H), 3.82(mc, 5'-H).

$J_{1,2} = 8.0$	$J_{1',3'} = 0.5$	$J_{3',4'} = 5.5$
$J_{2,3} = 15.0$	$J_{1',5'} = 2.5$	$J_{4',5'} = 3.0$
$J_{3,4} = 11.5$	$J_{1',7'} = 0.7$	$J_{5',6'} = 0.7$
		$J_{6',7'} = 2.5 \text{ Hz}$

Erkennbare Signale von 225a: δ =9.42(d, 1-H), 7.20(dd, 3-H), 3.73(mc, 5'-H),
 3.62(mc, 1'-H).^x x vertauschbar

$J_{1,2} = 8.0$	$J_{2,3} = 15.0$	$J_{3,4} = 11.5 \text{ Hz}$
-----------------	------------------	-----------------------------

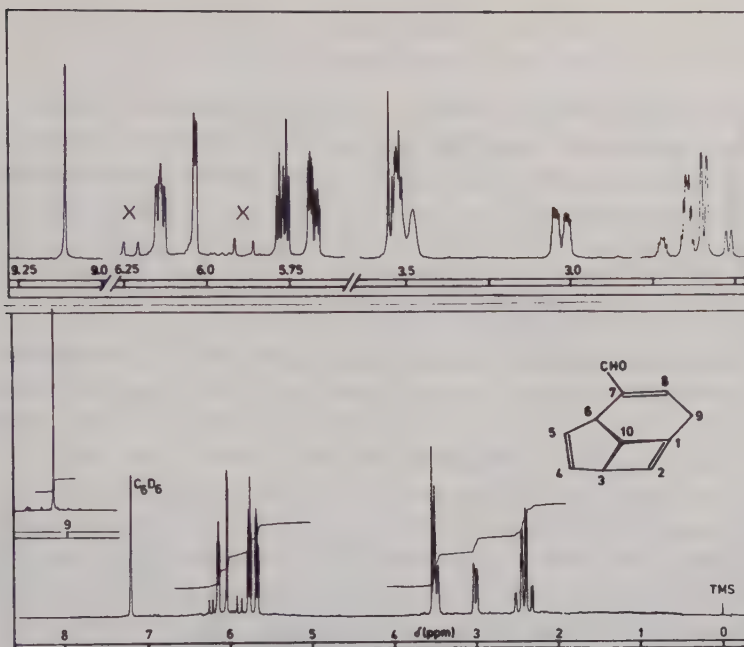


Abb.20: ^1H -NMR-Spektrum von 228 ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ (3:1), 270 MHz)

δ =9.16(s, CHO), 6.13(ddd, 8-H), 6.03(dd, 2-H), 5.76(ddd, 4-H), 5.67(ddd, 5-H), 3.58-3.51(m, 3-H), 3.49(br.d, 6-H), 3.02(ddddd, 10-H), 2.49(mc, 9_{endo} -H), 2.37(br.dd, 9_{exo} -H). * Verunreinigung

$J_{2,5} = 0.5$	$J_{3,9_{\text{endo}}} = 2.0$	$J_{5,10} = 1.0$	$J_{9_{\text{endo}},10} = 1.0$
$J_{2,6} = 0.5$	$J_{3,10} = 3.5$	$J_{6,8} = 1.0$	$J_{9_{\text{exo}},10} = 1.0$
$J_{2,9_{\text{endo}}} = 2.0$	$J_{4,5} = 5.5$	$J_{6,10} = 9.5$	$J_{9_{\text{gem}}} = 20.5 \text{ Hz}$
$J_{3,4} = 2.5$	$J_{4,6} = 2.5$	$J_{8,9_{\text{endo}}} = 3.0$	
$J_{3,6} = 2.0$	$J_{5,6} = 2.5$	$J_{8,9_{\text{exo}}} = 4.5$	

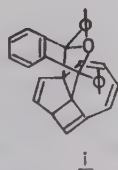
Bei einem qualitativen Shiftexperiment mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ wandern: 6-H sehr rasch, 5,8-H rasch (5-H>8-H), die restlichen Protonen werden langsam verschoben, 4-H>2-H, 9_{exo} , 9_{endo} -H>3,10-H.

* Fußnote der folgenden Seite:

Interessant in diesem Zusammenhang wäre die Untersuchung der Thermolyse weiterer spezifisch substituierter Derivate von Allyliden-Quadricyclanen, die vielleicht einen präparativen Zugang zu Tricyclen dieses Typs eröffnen könnten.

Ähnlich gebaute Moleküle mit tricyclischem Grundgerüst, z.B. i, wurden vor kurzem beschrieben (143).

Jüngst wurde auch ein zu 228 strukturell verwandter Naturstoff isoliert (203).

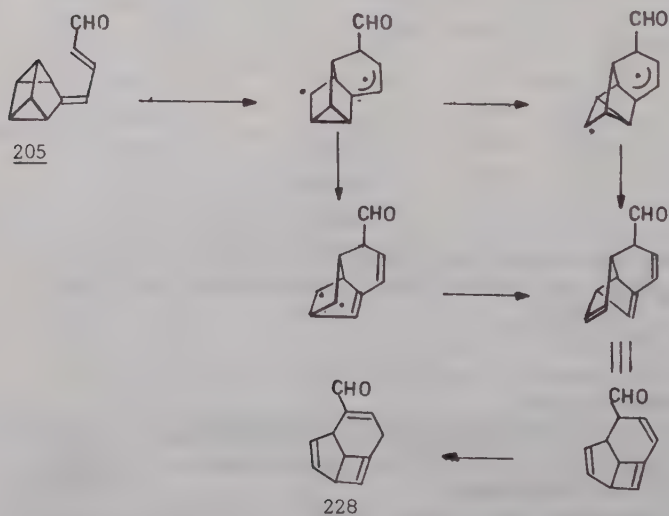


Die bei der Thermolyse erwarteten Aldehyde 226a,b konnten auch bei tieferen Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten nicht gefaßt werden.

Über die Gründe für die geringen Ausbeuten an 224 und 225a,b kann nur spekuliert werden. Die Vermutung, daß diese Produkte bei der Thermolyse zersetzt werden, trifft nicht zu. In Kontrollversuchen sind 224 und 225a,b unter den Reaktionsbedingungen stabil. Nicht unwahrscheinlich ist, daß die Thermolyse bevorzugt zu 228 führt, das bei diesen Temperaturen rasch zerstört wird. Die Halbwertszeit von 228 beträgt ca. 2–3 min (130°C , CH_3CN); außerdem kann 228 bereits nach kurzen Thermolysezeiten (ca. 10 min) im DC nachgewiesen werden. *

Die Produkte 225a,b und 226a,b entsprechen dem eingangs (she. 3.3.) erläuterten mechanistischen Konzept. Unerwartet ist der hohe Anteil an Heptafulven 224**. Spätere Untersuchungen (she. 3.3.2.) legen nahe, daß dieses Produkt aus den Tricyclen 226a,b hervorgeht. 226a,b wandeln sich mit einer Halbwertszeit von ca. 3 min (130°C , CH_3CN) ausschließlich in 224 um. Dies erklärt auch, warum 226a,b nicht isoliert werden konnte. Die hier beobachtete Bicyclobutan–Butadien–Umwandlung ist etwas ungewöhnlich. Im allgemeinen lagern sich Bicyclobutaneinheiten in Cyclobutene um (144), nur die metallkatalysierte oder photochemische Isomerisierung führt zur Dienstruktur (145). Nicht ausgeschlossen ist allerdings die direkte Umwandlung 205—224.

Für das Auftreten von 228 wird folgender Bildungsweg vorgeschlagen:



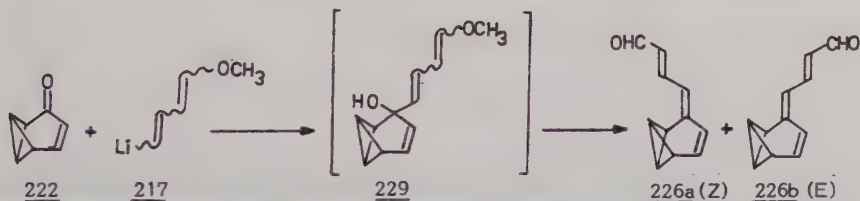
* Fußnote she. vorangehende Seite.

** Bei der Thermolyse von 201 konnten nur Spuren des entsprechenden Heptafulven-derivats 252 isoliert werden (117).

3.3.2. Darstellung von 226a,b

Nachdem bei der Thermolyse von 205 die tricyclischen Aldehyde 226a,b nur in Spuren nachweisbar waren, sollten diese nach der zur Vinylogisierung des Quadricyclanons bereits erfolgreich angewandten "Wollenberg-Methode" (140) hergestellt werden.

4-Methoxybutadienyllithium setzte sich glatt mit 222 (142) (THF, -78°C) zum nicht gefassten 229 um. 229 spaltet erheblich leichter Methanol ab als 218. Bei der Chromatographie isolierte man ausschließlich die Aldehyde 226a,b (66 %). Durch sorgfältige PSC konnten die Isomeren getrennt werden (E/Z = 62:38). Es handelt sich um gelbe Öle, die sich unter Wärme- oder Lichteinwirkung rot verfärben. Laut DC entsteht hierbei das intensiv rote 224.



Die Unterscheidung von 226a und 226b stützt sich auf den Anisotropieeffekt der Doppelbindung C-2,3 auf 2'-H. Dieses Proton ist bei der Z-Verbindung um 0.55 ppm paramagnetisch verschoben. Im UV-Spektrum ist die all-trans-konfigurierte Trienkette in 226a an einer bathochromen Verschiebung des Maximums um 6 nm erkennbar.

Bei der Thermolyse (25 min, 130°C , CH_3CN) isomerisieren 226a,b zu 224 als einzigem nachweisbaren Produkt (30 %). Die Halbwertszeit unter diesen Bedingungen beträgt ca. 3 min. Diese Isomerisierung läßt sich auch photochemisch (Aceton, Pyrex, 24 %) oder katalysiert durch Silberionen (9 %) durchführen.

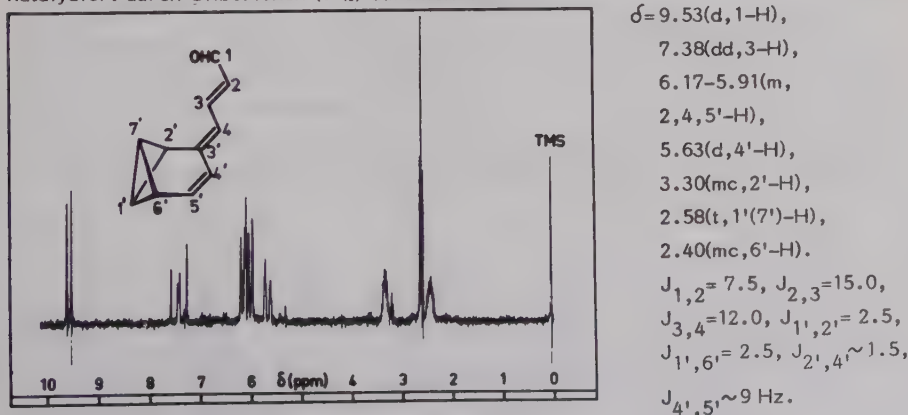
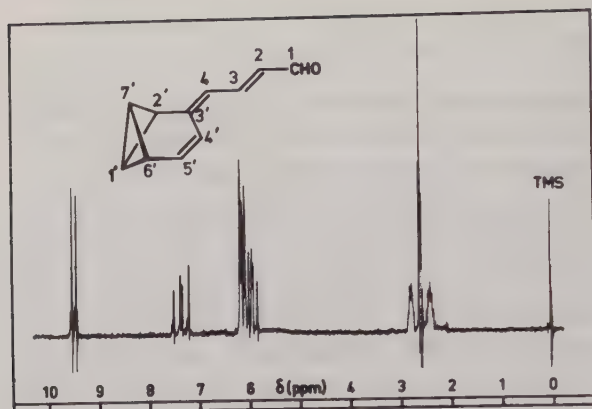


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum von 226a (CCl_4 , 90 MHz).



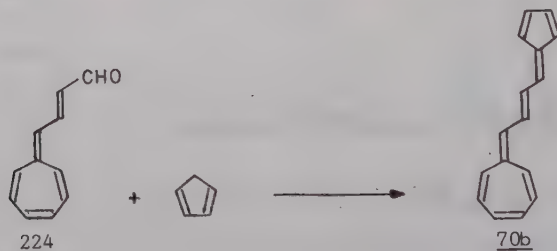
$\delta = 9.44(d, 1-H),$
 $7.30(dd, 3-H),$
 $6.13-5.89(m,$
 $2, 4, 4', 5'-H),$
 $2.75(mc, 2'-H),$
 $2.56(t, 1'(7')-H),$
 $2.38(mc, 6'-H).$
 $J_{1,2} = 7.5, J_{2,3} = 15.0,$
 $J_{3,4} = 12.0.$
 $J_{1',2'} = 2.5,$
 $J_{1',6'} = 2.5 \text{ Hz}.$

Abb. 22: ^1H -NMR-Spektrum von 226b (CCl_4 , 90 MHz).

3.4. E-Sesquifulvatrien (70b)

Mit 224 und dem Isomerengemisch der Aldehyde 226a,b stehen zwei Vorstufen für die Synthese von 70b zur Verfügung. Präparativ vorteilhafter erschien der Weg über die tricyclischen Aldehyde 226a,b, die nach Kondensation mit Cyclopentadien nach bewährtem Verfahren (58, 117, 134) 70b liefern sollten. Beiden Wegen wurde nachgegangen.

Obwohl Vorversuche zeigten, daß 224 relativ empfindlich ist gegenüber Basen, verlief die Umsetzung mit überschüss. Cyclopentadien (Na-Ethylat/Ethanol) unterhalb von 0°C problemlos. Im DC ließ sich nach ca. 15 min kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Die hochmolekularen Nebenprodukte entstanden wahrscheinlich durch baseninduzierte Zerstörung des Aldehyds. Nach extraktivem Aufarbeiten, säulenchromatographischer Reinigung und Unkristallisieren aus Lignoïn fiel das Fulvalen 70b in Form von feinen, rechteckigen, violett-schwarzen Blättchen an (33 %). Eindeutiges Schmelzverhalten ist nur bei sehr raschem Aufheizen in einer unter Schutzgas abgeschmolzenen Kapillare beobachtbar (Schmp. $137-139^\circ\text{C}$ (Zers.)). Bei langsamem Erhitzen werden die im Durchlicht dunkelroten Kristalle bei $145-150^\circ\text{C}$ nahezu farblos und zersetzen sich ab ca. 240°C



ohne erkennbaren Schmelzvorgang. In Gegenwart von Sauerstoff (20°C) polymerisiert 70b sehr rasch.

Strukturbeweisend ist neben Elementanalyse und MS-Spektrum das bei 500 MHz auswertbare ^1H -NMR-Spektrum (Abb.23). ^{13}C -NMR-Daten liegen vor; eine exakte Zuordnung konnte noch nicht getroffen werden.

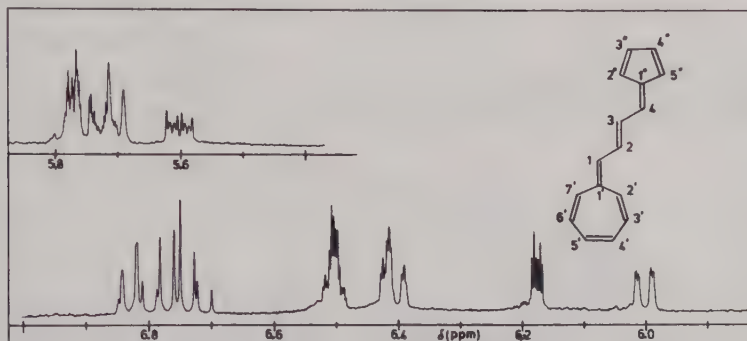
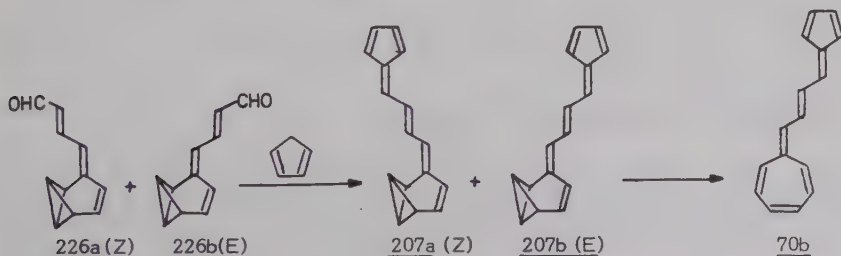


Abb.23: ^1H -NMR-Spektrum von 70b (CDCl_3 , 500 MHz).

δ =6.83(ABCX, 4-H), 6.79(ABCX, 2-H), 6.72(ABCX, 3-H), 6.50(mc, 2'', 3''-H), 6.41(mc, 4''-H), 6.40(mc, 2'-H), 6.17(mc, 5''-H), 6.00(mc, 7'-H), 5.78(mc, 4'-H), 5.76(mc, 5'-H), 5.72(mc, 3'-H), 5.70(ABCX, 1-H), 5.60(mc, 6'-H).

$J_{1,2} = 11.5$	$J_{4,2''} = 0.5$	$J_{3',4'} = 9$	$J_{2'',5''} = 1.8$
$J_{2,3} = 13.5$	$J_{4,3''} = 1.0$	$J_{6',7'} = 12$	$J_{3'',4''} = 1.8$
$J_{3,4} = 11.5$	$J_{2',3'} = 12$	$J_{2'',3''} = 5.5$	$J_{3'',5''} = 1.8$
			$J_{4'',5''} = 5.5 \text{ Hz}$

Herkömmliche Kondensation der Aldehyde 226a,b mit Cyclopentadien (Na-Ethylat/Ethanol) lieferte das E/Z-Gemisch (1: 0.8) der tricyclischen Fulvene 207a,b als rotbraunes, mikrokristallines Pulver (39 %, Schmp. 124-125°C (Zers.)), das weder durch DC noch durch fraktionierte Kristallisation aufgetrennt werden konnte.



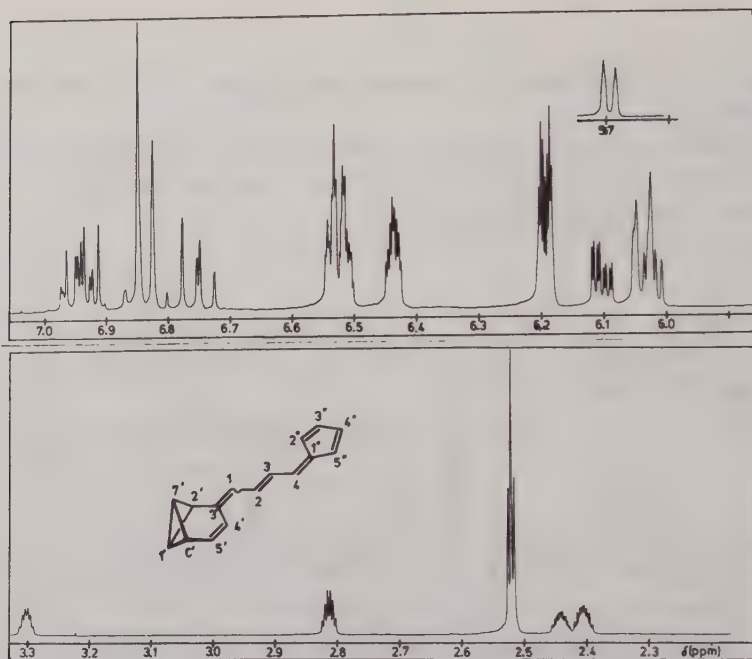


Abb. 24: ^1H -NMR-Spektrum von 207a,b (CDCl_3 , 500 MHz).

207a (Z-Isomeres): δ = 6.92($\underline{\text{ABCX}}$, 2-H), 6.83($\underline{\text{ABCX}}$, 4-H), 6.75($\underline{\text{ABCX}}$, 3-H), 6.54(mc, 2''-H), 6.51(mc, 3''-H), 6.44(mc, 4''-H), 6.19(mc, 5''-H), 6.04($\underline{\text{ABCX}}$, 1-H), 6.03(dd, 5'-H), 5.70(br. d, 4'-H), 3.30(ddt, 2'-H), 2.52(t, 1'(7')-H), 2.44(mc, 6'-H).

$J_{1,2} = 12.0$	$J_{3,4} = 12.0$	$J_{2',6'} = 4.0$	$J_{2'',3''} = 5.0$
$J_{1,4'} = 1.5$	$J_{1',2'} = 2.5$	$J_{4',5'} = 9.5$	$J_{2'',4''} = 1.5$
$J_{1,5'} = 0.5-1.0$	$J_{1',6'} = 2.5$	$J_{4',6'} = 0.5-1.0$	$J_{2'',5''} = 1.5$
$J_{2,3} = 14.5$	$J_{2',4'} = 1.5$	$J_{5',6'} = 4.5$	$J_{3'',5''} = 1.5$
			$J_{4'',5''} = 5.0 \text{ Hz}$

207b (E-Isomeres): δ = 6.96($\underline{\text{ABCX}}$, 2-H), 6.84($\underline{\text{ABCX}}$, 4-H), 6.75($\underline{\text{ABCX}}$, 3-H), 6.54(mc, 2''-H), 6.51(mc, 3''-H), 6.44(mc, 4''-H), 6.19(mc, 4', 5''-H), 6.10(ddd, 5'-H), 6.04($\underline{\text{ABCX}}$, 1-H), 2.81(ddt, 2'-H), 2.52(t, 1'(7')-H), 2.40(mc, 6'-H).

Kopplungskonstanten: she. bei 207a.

Geringfügige Abweichungen ergeben sich für: $J_{1,5'} = 2.0 \text{ Hz}$

und $J_{4',6'}$ nicht ermittelbar.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 24) des Gemisches ist relativ sicher interpretierbar. Simulation ermöglichte die Analyse des ABC-Teilspektrums der Protonen 2,3,4-H. Weitere spektroskopische Daten und die EA bestätigen die Struktur.

Überraschend in Anbetracht der Ergebnisse von H.BINGMANN (58,117,134) bei der Synthese des Sesquifulviadiens war der Befund, daß sich bei der Behandlung von 207a,b mit Silberionen (qualitativ garantiert einwandfreies Silbertetrafluoroborat in wasserfreiem Ether) kein Sesquifulvatrin nachweisen ließ. Sofort nach Zugabe des Silber-salzes schieden sich schwarze, unlösliche Flocken ab, im DC war nach kurzer Zeit kein Edukt mehr nachweisbar. Vorläufig nicht erprobt wurden weitere Isomerisierungs-katalysatoren.

Erfolgreicher verlief die Thermolyse von 207a,b (CH_3CN , 130°C). Man isolierte chromatographisch 70b, in einer Ausbeute von 32 % (Rest Polymere). Da 70b unter den Reaktionsbedingungen zerstört wird, wäre es vorteilhafter, die Thermolyse vor dem vollständigen Umsatz abubrechen. Es ist jedoch nicht gelungen, 70b und 207a,b chromatographisch oder durch Kristallisation voneinander zu trennen.

Ebenfalls, wenn auch in kleineren Ausbeuten, führte die Bestrahlung (Aceton, Pyrex) von 207a,b zu 70b. Die geringere Ausbeute ist möglicherweise auf die Lichtempfindlichkeit des Produkts zurückzuführen. Vergleichbare Ausbeuten erhielt man bei der Bestrahlung mit durch Cu-Nitrat-Lösung gefiltertem Licht. Auch hier ließe sich die Ausbeute wahrscheinlich verbessern, wenn Produkt und Edukt nach partiellem Umsatz voneinander getrennt werden könnten.

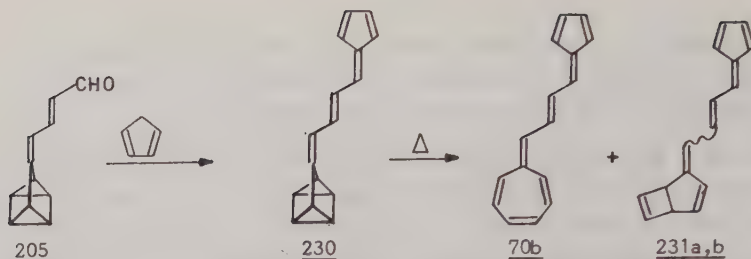
3.4.1. Thermische Isomerisierung von 230

Leicht in größeren Mengen und ohne langwierige Trennoperationen herstellbar ist 230. Wir befassten uns deshalb mit dessen thermischer Isomerisierung zu 70b.

Nach üblicher basenkatalytischer Kondensation von 205 mit Cyclopentadien isolierte man 230 als feine, rote Nadeln (37 %, Schmp. ca. 150°C (unter Verpuffung)). Bei 130°C in Acetonitril (die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit beträgt 12 min ^{*}) lagerte sich 230 innerhalb von 1.5 h praktisch vollständig um. Neben 70b (5 %) isolierte man chromatographisch eine geringfügig abgetrennte Mischfraktion (1.5 %) aus 70b und weiteren Bestandteilen, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um 231a,b handelt. Die Ausbeute an 70b wird durch Verharzungsprozesse des Endprodukts ^{**} und wahrschein-

^{*} Die hier und an einigen weiteren empfindlichen Substanzen gemachten Angaben über die Halbwertszeit sollen als grobe Richtwerte verstanden werden. Sie sind kritisch zu betrachten, da nicht nur mit intramolekularen Reaktionen, sondern auch mit bimolekularen Zersetzungsprozessen gerechnet werden muß. Die eingesetzten Proben enthielten ca. 20-30 mg Substanz/0,5 ml Lösungsmittel.

^{**} $t_{1/2}$ von 70b = 17 min (CH_3CN , 130°C)



lich auch des Ausgangsproduktes während der Thermolyse stark reduziert.

Mit Sicherheit ließe sich die Ausbeute steigern, wenn es möglich wäre, nach partiellem Umsatz **70b** vom Edukt abzutrennen, was aber durch Chromatographie oder Kristallisation nicht gelang. Die ^1H -NMR-spektroskopisch abgeschätzte Ausbeute (bez. auf Umsatz) bei einer nach 12 min (1 Halbwertszeit) abgebrochenen Thermolyse betrug ca. 40%. Das Verhältnis Produkt/Edukt betrug etwa 2:5.

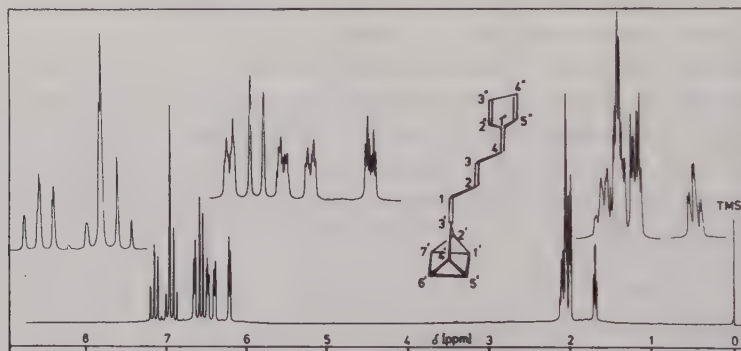


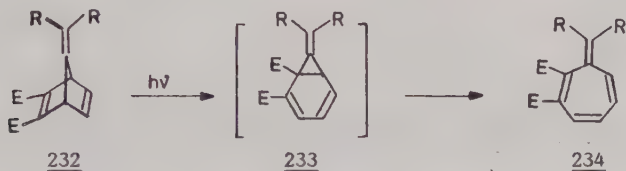
Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum von **230** ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 270 MHz).

$\delta = 7.14(\text{ABCX}, 2\text{-H})$, $6.98(\text{ABCX}, 4\text{-H})$, $6.91(\text{ABCX}, 3\text{-H})$, $6.55(\text{mc}, 2''\text{-H})$,
 $6.57(\text{ABCX}, 1\text{-H})$, $6.49(\text{mc}, 3''\text{-H})$, $6.40(\text{mc}, 4''\text{-H})$, $6.22(\text{mc}, 5''\text{-H})$, $2.11(\text{mc}, 2'\text{-H})$,
 $2.05(\text{mc}, 1'(7')\text{-H})^*$, $2.00(\text{mc}, 5'(6')\text{-H})^*$, $1.70(\text{mc}, 4'\text{-H})$. * vertauschbar

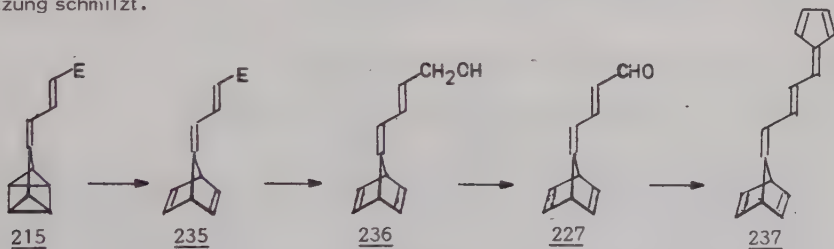
$J_{1,2} = 11.0$	$J_{4,2''} = 0.5$	$J_{2',4'} = 1.5$	$J_{2'',5''} = 2.0$
$J_{2,3} = 13.0$	$J_{4,3''} = 1.5$	$J_{4',5'} = 4.5$	$J_{3'',4''} = 2.0$
$J_{2,4} = 0.5$	$J_{4,4''} = 0.5$	$J_{2'',3''} = 5.5$	$J_{3'',5''} = 1.5$
$J_{3,4} = 11.5$	$J_{1',2'} = 4.5$	$J_{2'',4''} = 2.0$	$J_{4'',5''} = 5.0 \text{ Hz}$

3.4.2. Versuche zur photochemischen Isomerisierung des Norbornadienderivats 237

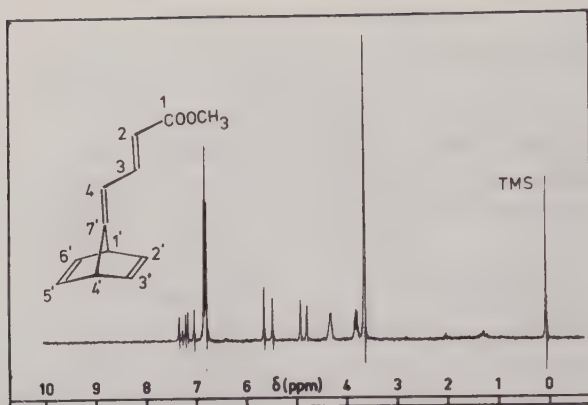
In unserem Arbeitskreis wurden mehrfach mit Erfolg photochemisch induzierte Umlagerungen von Methylenornbornadienen in Heptafulvene durchgeführt (52a, 63, 146). Mechanistisch wird eine 1,3-Verschiebung zum Norcaradien 233 diskutiert, das in Heptafulven 234 übergeht. Unter diesem Gesichtspunkt war die Isomerisierung 237---70b von Interesse.



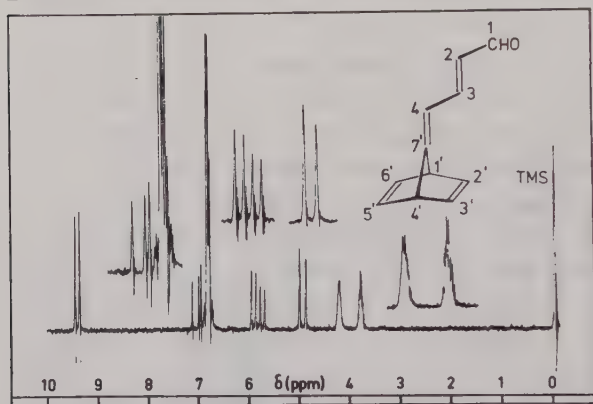
Nachdem sich gezeigt hatte, daß 230 mit dem für Quadricyclan-Norbornadien-Isomerisierungen bewährten Übergangsmetallkomplex $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (117, 147) fast ausschließlich zu polymerem Material, 205 allenfalls in einer Ausbeute von 20–25 % zu 227 führt, wurde auf den Ester 215 zurückgegriffen. Dieser lagerte sich in siedendem Chloroform mit diesem Komplex als Katalysator glatt in 235 um (81 %). Die bereits bewährte Reaktionssequenz, Reduktion mit LAH zum Alkohol 236 (89 %) und anschließende Oxidation mit Braunstein, führte zum Aldehyd 227 (78 %). Kondensation mit Cyclopentadien ergab das Fulven 237 als rotes, feinkristallines Pulver, das bei 87–88°C unter Zersetzung schmilzt.



Erfolglos blieben Versuche, 237 durch Bestrahlung in entgaster Lösung in 70b umzuwandeln. Weder bei der direkten (Pentan, Wertheimer-UVW-55-Filter, $\lambda=310\text{--}410\text{ nm}$) noch bei der sensibilisierten Belichtung (Aceton, Pyrex) konnten durch UV- oder DC-Kontrolle definierte Produkte nachgewiesen werden. Offen bleibt, ob Zersetzungsreaktionen von 237 oder die Photolabilität von 70b hierfür verantwortlich sind. Es bestätigt sich, daß 1,3-Verschiebungen nur in spezifisch substituierten Methylenornbornadienen selektiv erreichbar sind.



$\delta = 7.13(\text{dd}, 3\text{-H}),$
 $6.77(\text{mc}, 2'(6'),$
 $3'(5')\text{-H}),$
 $5.53(\text{d}, 2\text{-H}),$
 $4.81(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $4.28(\text{mc}, 1'\text{-H}),$
 $3.76(\text{mc}, 4'\text{-H}),$
 $3.60(\text{s}, \text{COOCH}_3).$
 $J_{2,3} = 15.3, J_{2,4} = 1.2,$
 $J_{3,4} = 11.4 \text{ Hz}.$



$\delta = 9.50(\text{d}, 1\text{-H}),$
 $7.05(\text{dd}, 3\text{-H}),$
 $6.90(\text{mc}, 2'(6'),$
 $3'(5')\text{-H}),$
 $5.90(\text{dd}, 2\text{-H}),$
 $5.01(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $4.28(\text{mc}, 1'\text{-H}),$
 $3.85(\text{mc}, 4'\text{-H}).$
 $J_{1,2} = 8.2, J_{2,3} = 15.7,$
 $J_{3,4} = 11.2 \text{ Hz}.$

Abb. 26 und 27: ^1H -NMR-Spektren von 235 und 227 (CCl_4 , 90 MHz).

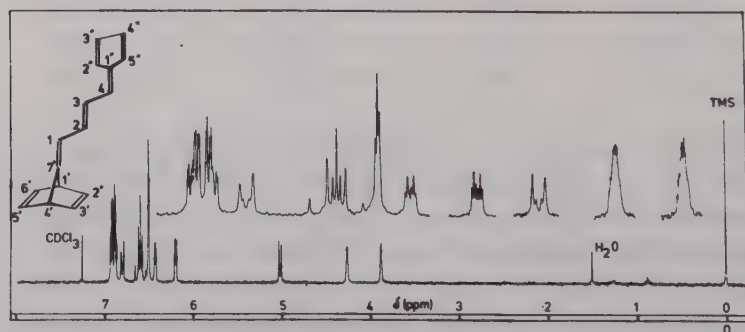


Abb 28: ^1H -NMR-Spektrum von 237 (CDCl_3 , 360 MHz).

237:

$\delta = 6.89(\text{mc}, 2'(6')\text{-H})^*$, $6.85(\text{mc}, 3'(5')\text{-H})^*$, $6.77(\text{ABCX}, 4\text{-H})$, $6.58(\text{ABCX}, 3\text{-H})$,
 $6.55(\text{ABCX}, 2\text{-H})$, $6.47(\text{mc}, 2'', 3''\text{-H})$, $6.40(\text{mc}, 4''\text{-H})$, $6.17(\text{mc}, 5''\text{-H})$,
 $4.99(\text{ABCX}, 1\text{-H})$, $4.24(\text{mc}, 1'\text{-H})$, $3.86(\text{mc}, 4'\text{-H})$. * vertauschbar

$J_{1,2} = 10.5$	$J_{4,3''} = 1.5$	$J_{2',3'} = 5.5$	$J_{2'',5''} = 1.5$
$J_{2,3} = 14.5$	$J_{4,4''} \sim 0.5$	$J_{3',4'} = 3.0$	$J_{3'',4''} = 1.5\text{-}2.0$
$J_{3,4} = 10.5$	$J_{4,5''} < 0.5$	$J_{2'',3''} = 5.0$	$J_{3'',5''} = 1.5\text{-}2.0$
$J_{4,2''} \sim 0.5$	$J_{1',2'} = 3.0$	$J_{2'',4''} = 1.5$	$J_{4'',5''} = 5.0 \text{ Hz}$

3.4.3. Elektronenspektren der Sesquifulvalene

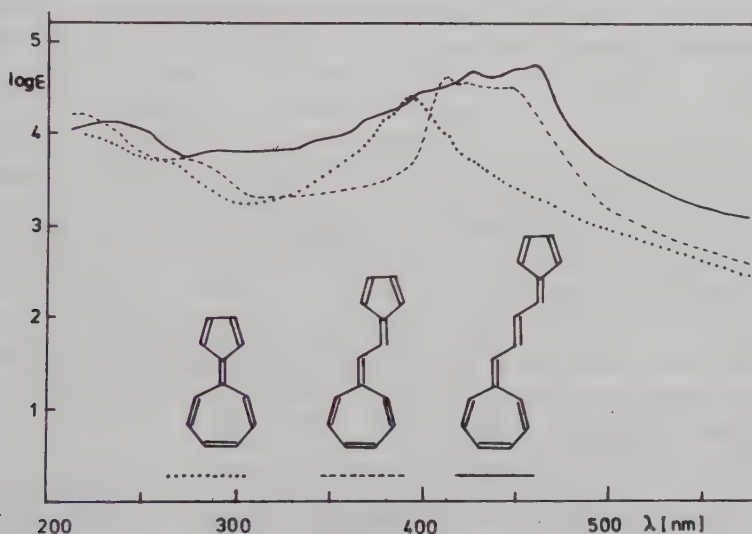


Abb. 29: UV/VIS-Spektren von 15 (in Isooctan), 57 (in Isooctan) und 70b (in Cyclohexan). (Das Spektrum von 15 wurde der Literatur (31d), das Spektrum von 57 der Dissertation von H. BINGMANN (117) entnommen.)

Das typische Bandenmuster von Polyenen, wie man es bei den Pentafulvalenen beobachtet, ist bei den Sesquifulvalenen nur andeutungsweise erkennbar. Im Gegensatz zu den anderen Sesquifulvalenen ist der Kurvenzug von 70b besser strukturiert. Die Differenzen der intensivsten längstwelligen Maxima betragen 31 und 38 nm beim Übergang von 15 zu 57 bzw. von 57 zu 70b. Eine, der längstwelligen Schulter bei 450 nm im

Spektrum des Sesquifulvaldiens vergleichbare Bande läßt sich bei 70b nicht beobachten. Beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln verliert das Hauptmaximum von 70b seine Feinstruktur, das Maximum bei 428 nm tritt nur noch als Schulter in Erscheinung. Ebenso wie bei den Pentafulvalen-Vinylologen beobachtet man beim E-Sesquifulvalatrien eine negative Solvatochromie (she. Tab.13). Bemerkenswerterweise tritt bei 57 der entgegengesetzte Effekt auf. In polarem Milieu werden die Banden des Hauptmaximums bathochrom verschoben.

In beträchtlicher Diskrepanz zu den experimentell beobachteten Banden stehen die vor kurzem von J.MICHL et al. (61) berechneten Übergänge (SCF-Technik, PPP-Verfahren mit Variation der Bindungslängen und der Resonanzintegrale, she. Tab.14). Der nach dieser Rechnung postulierte intensivste Übergang bei 498 nm fehlt im Spektrum von 70b völlig. Zwar liegt der Rechnung das Z-Sesquifulvalengerüst 70a zugrunde, jedoch sollten gemäß den Beobachtungen an den Isonieren der Pentafulvalene keine größeren Unterschiede bezüglich der Lage der Banden auftreten, wenn die Geometrie der mittleren Doppelbindung verändert wird.

Tab.13: UV-Daten von Sesquifulvalenen (λ [nm] (ϵ)).

<u>15</u> : 380(sh),	393,	412(sh) ^a
<u>57</u> : 260(sh,5100),271(5390),283(sh,4640),302(sh,3630),327(3690),343(sh,5080),390(sh,26500),414(41000),424(41000),450(sh,21000) ^a		
<u>57</u> : 427 ^b		
<u>57</u> : 430 ^c		
<u>70b</u> : 237(13500),255(sh,10000),288(6400),340(sh,7840),370(sh,13500),398(sh,25600),428(45000),450(sh,49700),462(52300) ^d		
<u>70b</u> : 244,292,368(sh),394(sh),426(sh),457. ^b		
<u>70b</u> : 425(sh),454 ^e	^a Isooctan, ^b Acetonitril, ^c Ethanol, ^d Cyclohexan, ^e Methanol	

Tab.14: Von J.MICHL und R.M.JENSEN (61) berechnete Übergänge.

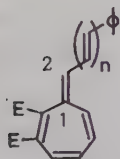
(nm) f	(nm) f	(nm) f
<u>15</u> : 459 (0.0046)	<u>57</u> : 477 (0.0270)	<u>70a</u> : 498 (1.5377)
449 (0.0365)	453 (0.8580)	487 (0.0809)
400 (1.0776)	450 (0.5981)	452 (0.0168)
336 (0.0013)	287 (0.1099)	326 (0.2669)
247 (0.2637)	275 (0.0003)	297 (0.0783)
236 (0.0012)	272 (0.1155)	255 (0.0550)
232 (0.0185)	244 (0.0405)	249 (0.0006)
210 (0.2421)	232 (0.0438)	247 (0.0278)
202 (0.7101)	222 (0.1423)	240 (0.0297)
200 (0.0800)	219 (0.2605)	239 (0.0312)
194 (0.4289)	208 (0.0951)	225 (0.0527)
189 (0.2619)	204 (0.0007)	220 (0.1913)

3.4.4. Bestrahlung und Thermolyse von 70b in Lösung

Bei photochemischen Isomerisierungen wird das E/Z-Verhältnis von den Extinktionskoeffizienten, der Wellenlänge und den Quantenausbeuten der Isomerisierungsschritte bestimmt. Meist strahlt man in das längstwellige Maximum ein. Häufig werden diese Umagerungen auch Triplettsensibilisiert durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob die Bestrahlung von 70b einen Zugang zum Z-Isomeren 70a bietet.

Bei der Photolyse in Cyclohexan oder Benzol mit durch Cu-Nitrat-Lösung gefiltertem Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners (intensivste Linie bei 405 nm) ist 70b photolabil. Im HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) ließ sich nach längerer Belichtung ein neues, nur schwach von 70b separiertes Produkt mit geringerer Retentionszeit nachweisen. Aufgrund des qualitativen Extinktionsverlaufs muß es sich hierbei um 70a handeln. Zur Darstellung von 70a kommt dieses Verfahren jedoch nicht in Frage, da es nur spurenweise entsteht. Längere Bestrahlungszeiten können nicht in Kauf genommen werden, weil dann beide Isomere zerstört werden. Auch bei der Aceton-sensibilisierten Belichtung ist die Situation ähnlich. Gegenüber dem Licht einer Glühlampe (100 Watt) oder gegenüber Sonnenlicht ist 70b relativ stabil, jedoch konnte hierbei überhaupt keine Isomerisierung festgestellt werden. Nicht untersucht wurde bislang die Bestrahlung in Gegenwart langwellig absorbierender Triplettsensibilisatoren. Möglicherweise ließe sich hierbei die Zerstörung der Fulvalene hintanhalt.

Gründe für die Ineffizienz dieser Versuche könnten mit einem einseitigen Photogleichgewicht zugunsten des E-Isomeren oder mit niedrigen Quantenausbeuten für die Isomerisierung um die mittlere Doppelbindung zusammenhängen. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits bei den Pentafulvatienen und -tetraenen festgestellt (s. 2.7.2.).

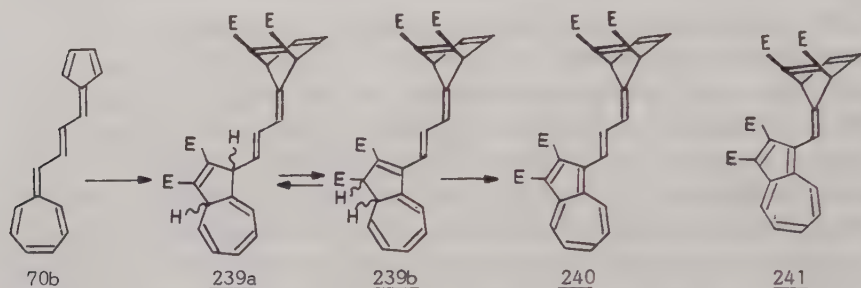


238 $n=1,2$

Untersuchungen von H.J.HERR (146c) in unserem Arbeitskreis führten zu ähnlichen Resultaten. Bei der Bestrahlung von 238 konnten in Spuren nur Isomere nachgewiesen werden, die sich von einer E/Z-Isomerisierung um die Doppelbindung C(1-2) ableiteten. Hingegen erfolgt z.B. beim Hexatrien (148) und beim 2,6-Dimethyl-2,4,6-octatrien (149) leicht Isomerisierung um die mittlere Doppelbindung.

Verdünte Lösungen von 70b in säurefreiem Chloroform oder Acetonitril zersetzen sich bei 80°C mit einer Halbwertszeit von ca. 85 min ($t_{1/2}$ (130°C) = 17 min). Während der Thermolyse konnte im DC neben hochmolekularem Material nur das Ausgangsprodukt nachgewiesen werden.

Die Thermolyse von 70b in Gegenwart von ADM lieferte ein zersetzliches, gelbes Öl (35 %), dessen komplexes ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 30) auf ein Gemisch isomerer [8+2]- und [4+2]-Addukte an die Heptafulven- bzw. Pentafulveneinheit hindeutet. Zusätzliche Isomere (z.B. 239b) können durch H-Verschiebungen im Dihydroazulenanteil des Primärproduktes entstehen. Im Einklang mit Struktur 239a,b lieferte die Oxidation mit Braunstein (137) das Azulenderivat 240 als dunkles, olivgrünes Öl (41 %).



Typisch für 240 ist die blaugrüne Farbe in Lösung, die durch eine breite Absorptionsbande von ca. 700 – 500 nm hervorgerufen wird. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 31) steht in guter Übereinstimmung mit den spektralen Daten von 241, das von H. BINGMANN (117) bei der Umsetzung von 57 mit ADM als Nebenprodukt isoliert wurde. Die Zuordnung der Signale der Protonen am Azulenring basiert auf Literaturdaten (150).

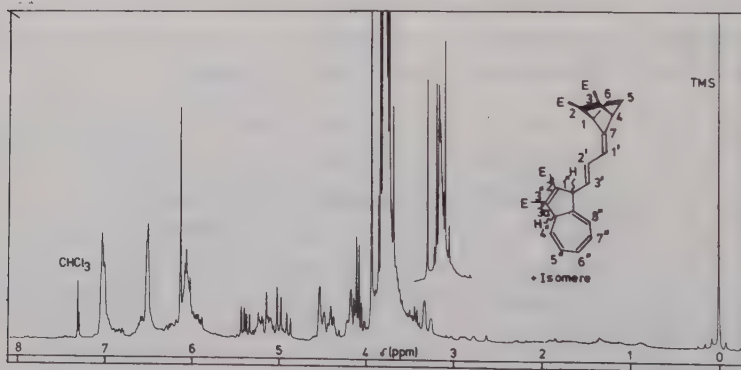


Abb. 30: ^1H -NMR-Spektrum von 239a,b (CDCl_3 , 250 MHz)

δ = 7.08–6.92(m), 6.62–6.43(m), 6.18–5.87(m), 5.43–4.86(m), 4.53–4.30(m), 4.21–4.01(m), 3.82–3.71(m), 3.93–3.68(mehrere s), 3.43–3.26(m).

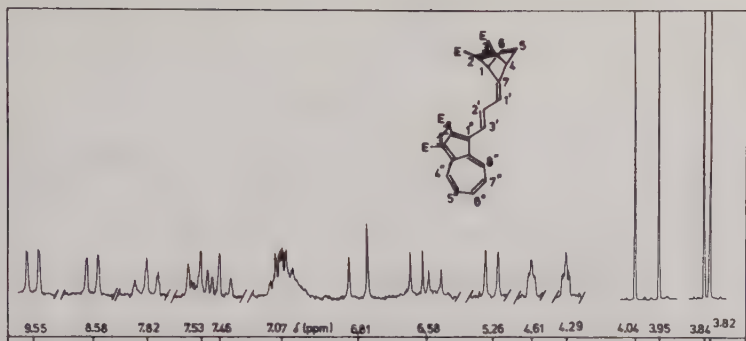


Abb.31: ^1H -NMR-Spektrum von 240 (CDCl_3 , 250 MHz)

δ =9.55(dd, 4''-H), 8.58(d, 8''-H), 7.82(br. t, 5''-H), 7.53(t, 6''-H) ^x, 7.46(t, 7''-H) ^x, 7.07(mc, 5, 6-H), 6.81(d, 3'-H), 6.58(dd, 2'-H), 5.26(d, 1'-H), 4.61(mc, 1-H), 4.29(mc, 4-H), 4.04(s, COOCH_3), 3.95(s, COOCH_3), 3.84(s, COOCH_3), 3.82 (s, COOCH_3). ^x vertauschbar

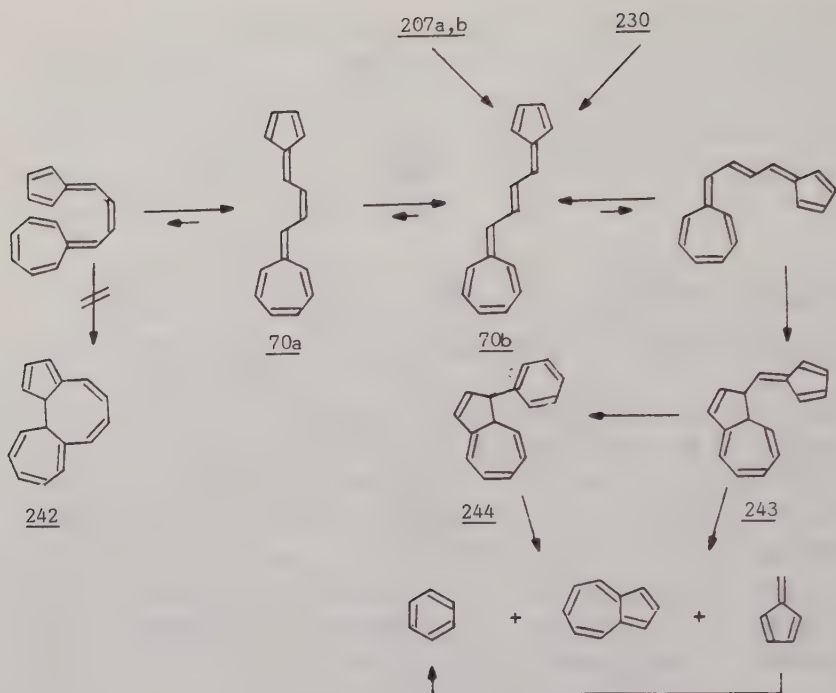
$J_{1,4} = 2.0$	$J_{5,6} = 5.0$	$J_{4'',5''} \approx 10$	$J_{6'',7''} = 10$
$J_{1,6} = 3.0$	$J_{1',2'} = 10.5$	$J_{4'',6''} = 0.5-1.0$	$J_{7'',8''} = 10 \text{ Hz}$
$J_{4,5} = 3.0$	$J_{2',3'} = 16.0$	$J_{5'',6''} = 10$	

3.4.5. Gasphasenpyrolyse von 70b, 207a,b und 230

Bei der Thermolyse von 207a,b und 230 in Lösung entstand das E-Sesquifulvatrien 70b. Aus 70b selbst bildeten sich unter diesen Bedingungen nur Verharzungsprodukte. Daher war es sinnvoll, das Verhalten dieser Verbindungen unter den Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

Bei den Pyrolysen von 70b, 207a,b und 230 (500°C, 10^{-3} Torr, Kontaktzeit ca. 0.1 sec (198)) isolierte man ein blaues, leicht sublimierbares Produkt, das eindeutig (^1H -NMR, UV, Schmp. 98°C (Lit. 99°C)) als Azulene ausgewiesen wird. Die Ausbeuten, bezogen auf sublimiertes Edukt, betragen 50 % (bei 70b), 44 % (bei 207a,b) und 38 % (bei 230). In der Kühlfalle konnte ^1H -NMR-spektroskopisch Benzol nachgewiesen werden. Indizien für weitere Produkte, z.B. 242 oder Produkte, die sich von diesem ableiten, liegen nicht vor.

Mechanistisch plausibel ist die intermediäre Bildung des Dihydroazulens 243, das sich entweder durch Eliminierung von Fulven – dieses geht anschließend in Benzol über – oder alternativ hierzu nach Umlagerung in das Phenylidihydroazulen 244 unter Abspaltung



von Benzol stabilisiert. Im Falle von 207 a,b und 230 ist anzunehmen, daß diese bereits bei der Verdampfung der Proben (150–180°C) in 70b übergehen.

3.5. Versuche zur Synthese des Z-Sesquifulvalens (70a)

Für den gezielten Aufbau des Z-Gerüsts 70a wird, wie bereits dargelegt (she. 3.1.), das Sesquifulvalen 211 angestrebt, das über die partielle Hydrierung der Dreifachbindung einen Zugang zu 70a ermöglichen sollte. Als Vorstufen kommen die Aldehyde 208 oder 212 in Betracht. Beide Möglichkeiten wurden untersucht.

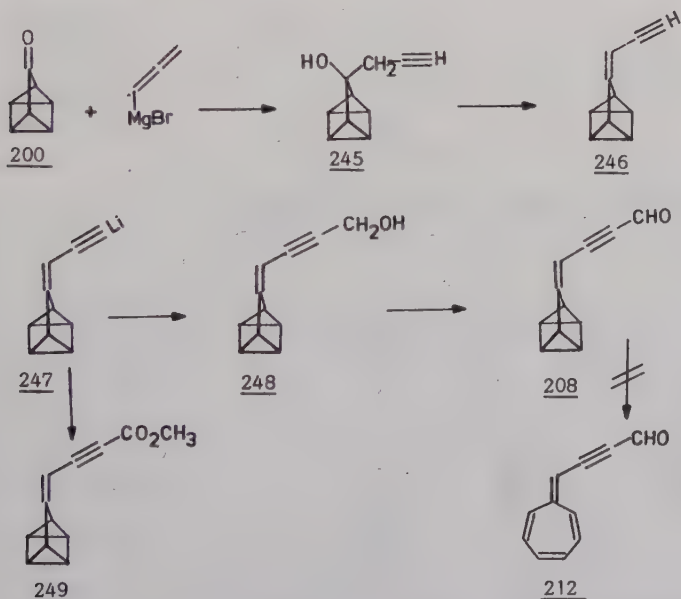
3.5.1. Synthese und Thermolyse von 208 und 250

Analog zur Synthese des E-Sesquifulvalatriens (she. 3.2) mußte zunächst ein Weg zur Darstellung von 208 gefunden werden. Die naheliegende Einführung der Buteneinheit durch eine Wittig-Reaktion kam nicht in Betracht, da entsprechende Reagenzien nicht bekannt sind bzw. infolge unerwarteter Nebenreaktionen nicht dargestellt werden konnten (153).

Der entscheidende Schritt zur Synthese von 208 gelang mit der Umsetzung von Quadri-
cyclanon mit Propargyl- bzw. Allenylmagnesiumbromid* (152). Man erhielt das Pro-
pargylderivat 245 in 79 %-iger Ausbeute als feine, farblose Nadeln (Schmp. 57–58°C).
Etwas problematisch war die Abspaltung von Wasser aus 245, für die mehrere Methoden
(153a, 155a) zur Verfügung stehen. Die Dehydratisierung gelang unter sorgfältig kon-
trollierten Reaktionsbedingungen mit POCl_3 in Pyridin (155b). Mit Hilfe dieses drastischen
Reagenzes erhielt man das Butenin 246 in einer Ausbeute von 29 % (nicht optimiert) als
farbloses, bei Raumtemperatur erstarrendes Öl (Schmp. 47°C).

Die Umsetzung des Li-Salzes 247 mit Chlorameisensäuremethylester (155c) erwies sich
als Sackgasse. Zwar erhielt man 249 (62 %), jedoch ergab die Reduktion mit LAH, die in
vergleichbaren Fällen erfolgreich angewandt wurde (153b), nicht 248, sondern über
intermediäres 248 ein Gemisch aus 216 und nicht umgesetzten Ausgangsprodukt.

Praktikabel erwies sich die Reaktion von 247 mit Paraformaldehyd (157), bei der 248
als farbloses Öl anfiel (44 %). Die Oxidation von 248 mit Braunstein (137) führte zum
Aldehyd 208 (46 %), einem sich bei Raumtemperatur rasch gelb färbenden, leicht zer-
setzlichen Öl.



* NMR- und IR-Untersuchungen legen nahe, daß dieses Grignard-Reagenz bevorzugt in der Allen-Form vorliegt (154).

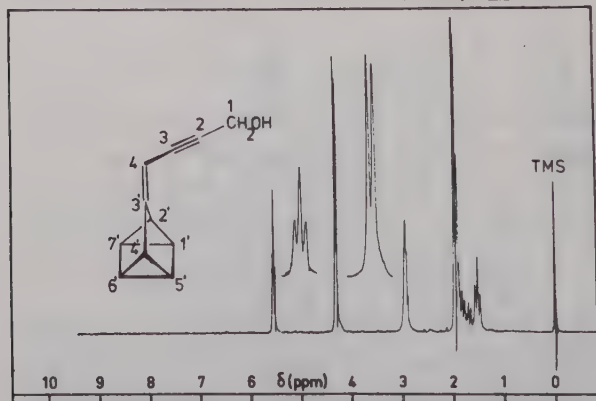
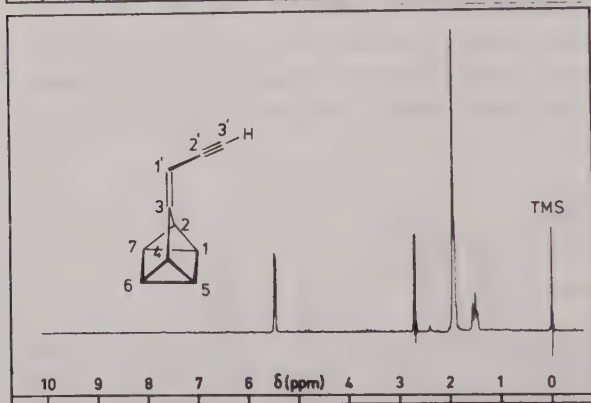
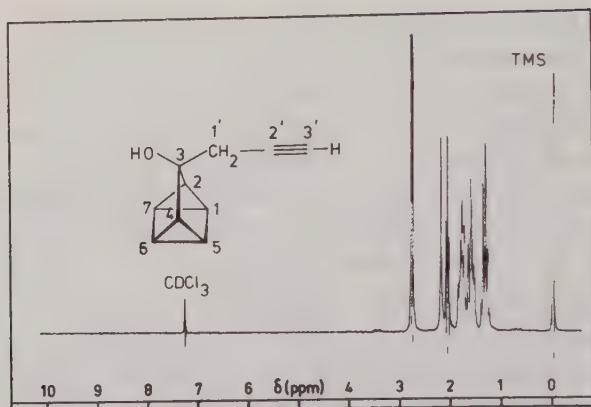
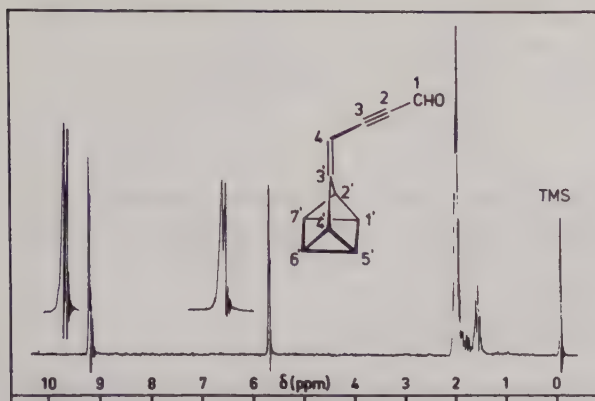


Abb. 32, 33 und 34: 1H -NMR-Spektren von 245 ($CDCl_3$, 90 MHz), 246 (CCl_4 , 90 MHz) und 248 (CCl_4 , 90 MHz).



$\delta=9.30(d, 1-H),$
 $5.78(d, 4-H),$
 $2.15-1.90(m,$
 $1'(7'), 2', 5'(6')-H),$
 $1.65(mc, 4'-H).$
 $J_{1,4} = 1.3 \text{ Hz}.$

Abb35: ^1H -NMR-Spektrum von 208 (CCl_4 , 90 MHz).

Enttäuschend verliefen Versuche zur thermischen Isomerisierung von 208 ($t_{1/2}(\text{CH}_3\text{CN}, 130^\circ\text{C}): \text{ca. } 8 \text{ min}$). Zwar erscheint im DC ein roter Fleck, bei dem es sich um 212 handeln könnte, jedoch gelang es trotz variierteter Thermolysebedingungen nicht, dieses Produkt anzureichern und zu isolieren. In allen Fällen bildeten sich ausschließlich hochmolekulare Produkte. Gründe für die gescheiterte Thermolyse sind eventuell in der im Vergleich zu 205 wesentlich höheren Labilität von 208 bzw. in der Instabilität des Thermolyseproduktes zu suchen.

Als weitere Chance, auf der hier eingeschlagenen Route zum Sesquifulvadienin 211 zu gelangen, bot sich die Thermolyse des Fulvens 250 an. Die entsprechende Umlagerung von 230 ergab 70b (she. 3.4.1.).

Der Aldehyd 208 ließ sich konventionell mit Cyclopentadien kondensieren. Man isolierte 250 in einer Ausbeute von 43 % als rote Kristalle, die bei 135°C unter Zersetzung schmelzen. Spektroskopische (Abb.36) und analytische Daten belegen die Struktur.

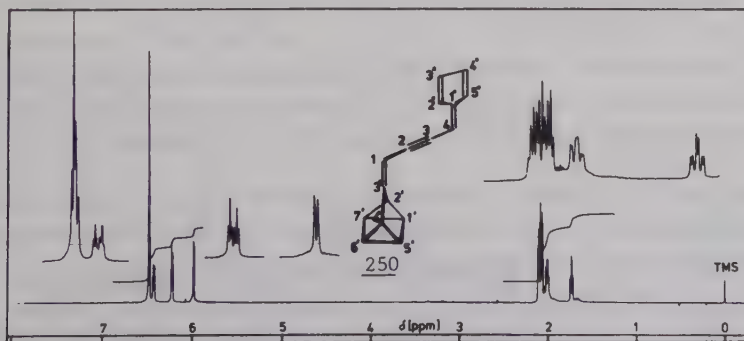


Abb.36: ^1H -NMR-Spektrum von 250 ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 360 MHz).

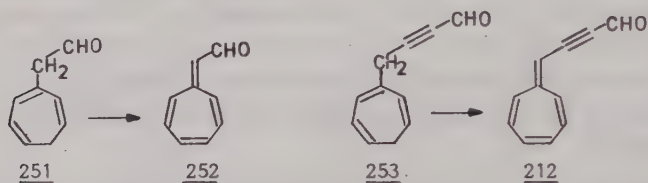
250: δ =6.46(mc,2'',3''-H), 6.45(mc,4-H), 6.41(mc,4''-H), 6.20(mc,5''-H), 5.96(d,1-H),
2.09(mc,1'(7')-H), 2.06(mc,5'(6')-H), 2.00(mc,2'-H), 1.72(mc,4'-H).

$J_{1',4} = 2.5$	$J_{2',4'} = 1.5$	$J_{2'',4''} = 1.5$	$J_{3'',4''} = 1.5$
$J_{1',2'} = 4.5$	$J_{4',5'} = 4.5$	$J_{2'',5''} = 1.5$	$J_{3'',5''} = 1.5$
			$J_{4'',5''} = 5.5 \text{ Hz}$

Die Thermolyse von 250 in Acetonitril (bei 120 und 130°C) führte vollständig zu Verharzungsprodukten. Gasphasenpyrolysen scheiterten, da sich die Probe nicht verdampfen ließ.

3.5.2. Synthese und Versuche zur Dehydrierung von 253

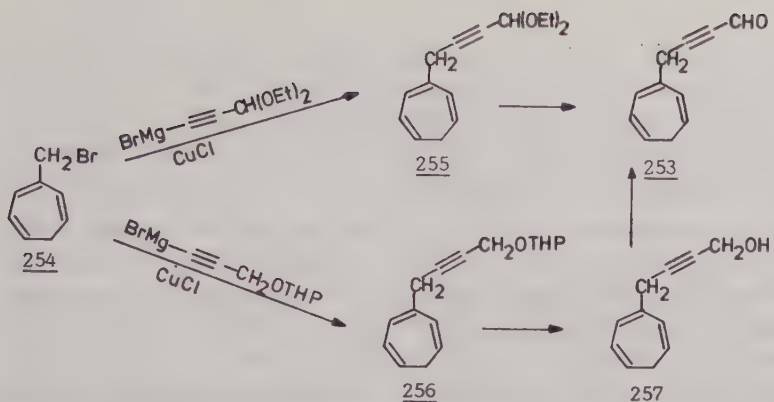
Cycloheptatrienderivate lassen sich durch Behandlung mit Tritylsalzen und anschließender Umsetzung mit Basen dehydrieren ("Dauben'sches Dehydrierverfahren"). Z.B. erhält man auf diesem Wege 252 aus 251 (158). (Weitere Beispiele she. Kap. 4.) Entsprechend planten wir, ausgehend von 253, die Synthese des Aldehyds 212, der zum Sesquifulvadienin 211 führen sollte.



Für den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts von 212 bedienten wir uns der Cu(I)-katalysierten Kupplung von Acetylen-Grignard-Verbindungen mit Allylhalogeniden (159). Brommethylcycloheptatrien (160) setzte sich glatt mit dem Grignard-Salz des Propinaldiethylacetals (161a) zu 255 um (67 %). Spaltung des Acetals mit verdünnter Säure lieferte 253, das als leicht braun gefärbtes, sich rasch zersetzendes Rohprodukt (51 %) anfiel. Eine chromatographische Reinigung an Kieselgel war mit starken Ausbeuteverlusten verbunden; die Ausbeute betrug ca. 20 %. Auch das reine Produkt, ein gelbstichiges Öl, neigt sehr leicht zur Verharzung. Den ^1H -NMR-Spektren von 255 und 253 (Abb.37 und 38) entnimmt man, daß noch geringe Mengen an 1,3,5-Isomeren zugegen sind. Diese Isomere war bereits in dem als Ausgangsprodukt eingesetzten Bromid 254 enthalten.

Ausbeutemäßig keine Vorteile bot die Reaktionssequenz über den Tetrahydropyranylether 256 (78 %) (161b), der nach Abspaltung der Schutzgruppe 257 ergab (72 %). Schonende Oxidation von 257 mit Braunstein führte in einer Rohausbeute von 34 % zu 253.

Dehydrierungsversuche an 253 verliefen negativ. Beim Eintropfen in eine verdünnte



Lösung von Trityltetrafluoroborat in Methylchlorid bei 0 oder -20°C verharzte der Aldehyd spontan. Nach Zugabe von Triethylamin konnten im DC keine monomolekularen Produkte identifiziert werden.

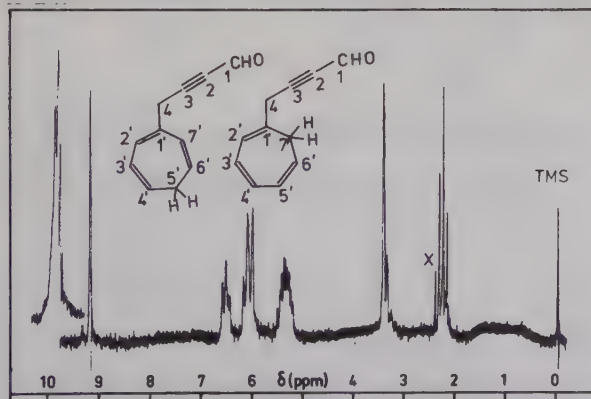
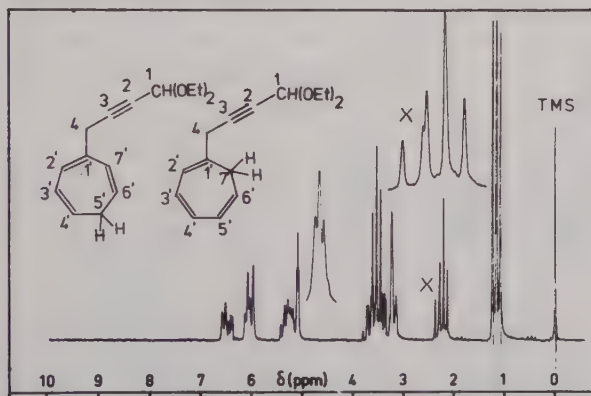
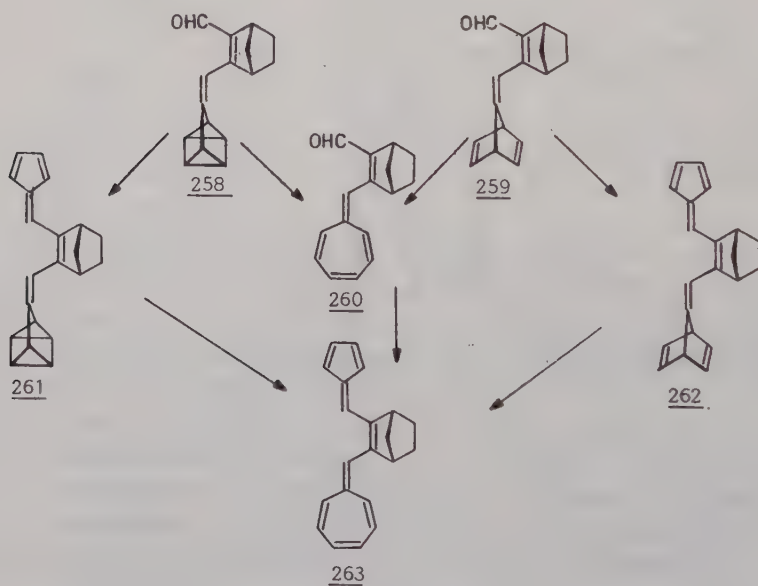


Abb. 37 und 38: ^1H -NMR-Spektren von 255 und 253 (CCl_4 , 90 MHz).

^xSignale der 1,3,5-Isomeren

3.6. Versuche zur Synthese eines Z-fixierten Sesquifulvatriens

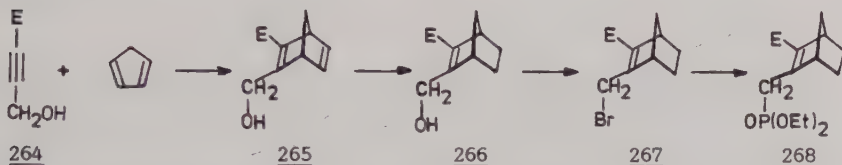
Nach den mißlungenen Versuchen zur Synthese des Sesquifulvadienins 211, potentiell Vorstufe für 70a, war unser Ziel, das Sesquifulvatrien durch eine Norbornendoppelbindung in der Z-Konfiguration zu fixieren.* Hiermit würde man zugleich eine unerwünschte Z/E-Isomerisierung wirkungsvoll verhindern, mit der bei thermischer Belastung von 70a zu rechnen ist. Das Z-fixierte Sesquifulvatrien 263 sollte über den Aldehyd 258 erreichbar sein. Nach bisherigen Befunden hätte die Quadricyclan-Cycloheptatrien-Isomerisierung sowohl auf der Stufe des Aldehyds 258 als auch beim Fulven 261 eine Chance. Zumindest intermediär sollte die Thermolyse von 261 zu 263 führen. Darüber hinaus zogen wir in unsere Untersuchungen - obgleich nach vorliegenden Studien (siehe 3.4.2.) weniger aussichtsreich - photochemische Isomerisierungen der Norbornadienderivate 259 und 262 mit ein.



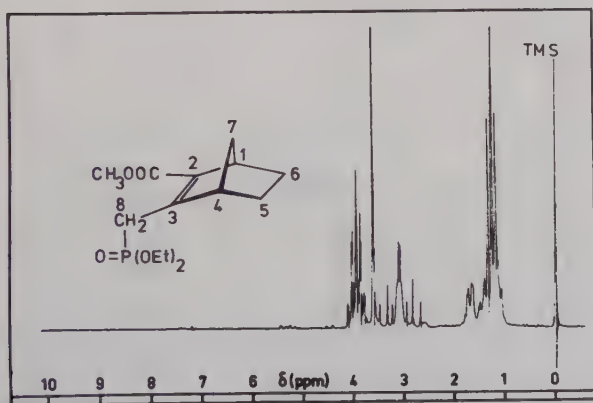
* Synthetisch realisierbar wäre auch eine Fixierung als Norbornadiendoppelbindung, jedoch wäre in diesem Falle bei geplanten Pyrolyseexperimenten in der Gasphase mit Retrodienspaltungen unter Zerstörung der Klammer zu rechnen.

3.6.1. Synthese der Z-fixierenden Brücke

Als geeigneter Baustein für die Synthese von 258 wurde das Phosphonat 268, das später in bewährter Weise (she. 3.2.) über eine Wittig-Horner-Reaktion mit dem Quadricyclan-gerüst verbunden werden sollte, über die Reaktionssequenz 264 --- 268 dargestellt:



Diels-Alder-Reaktion von 4-Hydroxi-tetrolsäuremethylester (161) mit Cyclopentadien zu 265 (farbloses Öl, 79 %), Hydrierung mit stöchiometrischer Menge Wasserstoff über Pd/Kohle zu 266 (farbloses Öl, 92 %), Bromierung von 266 mit Triphenylphosphordibromid (162) zu 267 (lichtempfindliches Öl, 61 %), Michaelis-Arbuzov-Reaktion zum Phosphonat 268 (schwerflüchtiges, zähes Öl, 76 %).



$\delta = 4.15-3.80(\text{m}, \text{OCH}_2\text{CH}_3),$
 $3.65(\text{s}, \text{COOCH}_3),$
 $3.12(\text{mc}, 8\text{a}, 8\text{b}-\text{H}),$
 $3.12(\text{mc}, 1, 4-\text{H}),$
 $1.75-1.05(\text{m}, 5_{\text{exo}},$
 $5_{\text{endo}}, 6_{\text{exo}}, 6_{\text{endo}},$
 $7_{\text{syn}}, 7_{\text{anti}}-\text{H}),$
 $1.28(\text{t}, \text{OCH}_2\text{CH}_3).$

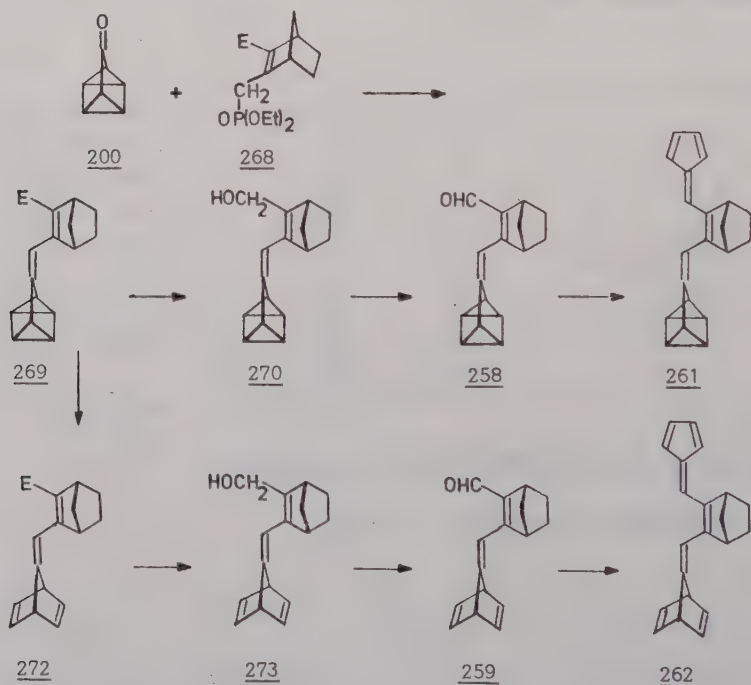
$J_{8\text{a}, \text{P}} \sim J_{8\text{b}, \text{P}} \sim 24,$
 $J_{8\text{gem}} \sim 14 \text{ Hz}.$

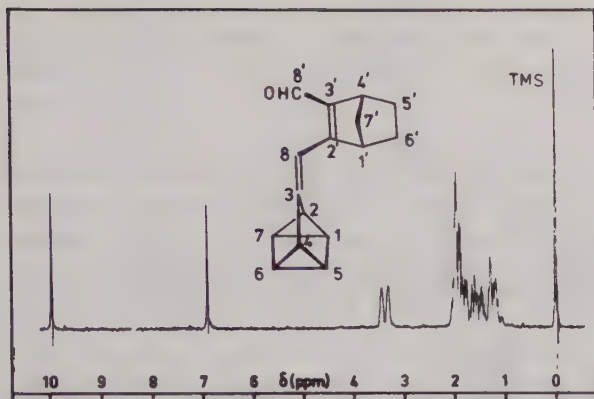
Abb39: ^1H -NMR-Spektrum von 268 (CCl_4 , 90 MHz).

3.6.2. Vorstufen für Z-fixiertes Sesquifulvatrien, Versuche zur thermischen und photochemischen Isomerisierung

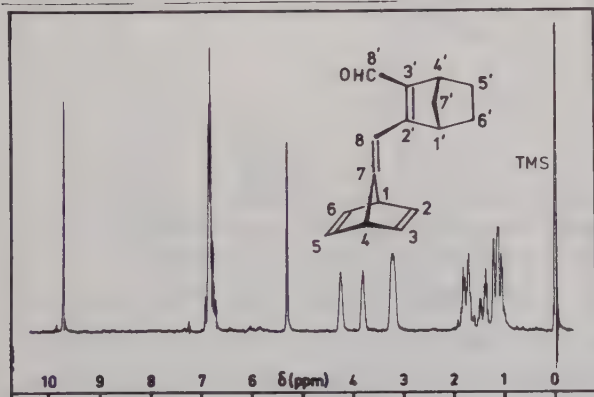
Quadricyclanon (151) reagierte glatt in einer Wittig-Horner-Reaktion mit 268 (in THF, NaH als Base). Die Struktur 269 (farbloses Öl, 80 %) ist spektroskopisch (^1H - und ^{13}C -NMR) gesichert. Nach Reduktion mit LAH zu 270 (farbloses Öl, 86 %) erhielt man durch Oxidation mit Braunstein (137) den Aldehyd 258 als gelbstichiges, wärme- und luftempfindliches Öl (47 %, als 2,4-Dinitrophenylhydrazon analysiert).

Die metall-katalysierte Quadricyclan-Norbornadien-Isomerisierung (mit $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$) auf der Stufe des Aldehyds 258 lieferte, wahrscheinlich wegen seiner nur mäßigen Beständigkeit, nur geringe Ausbeuten an 259 (ca. 15 %). Auch hier (vgl. 3.4.2.) erwies sich der Umweg über den Ester 272 als präparativ vorteilhaft. Die katalytische Öffnung des Quadricyclanteils in 269 mit obigem Katalysator in siedendem Chloroform ergab 272 (85 %) als farbloses Öl. Reduktion mit LAH (78 %) und Braunsteinoxidation führten zum Aldehyd 259 (47 %, labiles, gelbliches Öl, analysiert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon).





$\delta = 9.98 (s, 8'-H),$
 $6.92 (s, 8-H),$
 $3.48 (mc, 4'-H)^x,$
 $3.34 (mc, 1'-H)^x,$
 $1.15-2.05 (m, 1, 2,$
 $4, 5, 6, 7, 5'_{exo},$
 $5'_{endo}, 6'_{exo},$
 $6'_{endo}, 7'_{syn},$
 $7'_{anti} -H).$
 x vertauschbar



$\delta = 9.77 (s, 8'-H),$
 $7.00-6.74 (m,$
 $2, 3, 5, 6-H),$
 $5.36 (s, 8-H),$
 $4.29 (mc, 1-H),$
 $3.85 (mc, 4-H)$
 $3.25 (mc, 1', 4'-H),$
 $1.95-1.00 (m, 5'_{exo},$
 $5'_{endo}, 6'_{exo},$
 $6'_{endo}, 7'_{syn},$
 $7'_{anti} -H).$

Abb. 40 und 41: 1H -NMR-Spektren von 258 und 259 (CCl_4 , 90 MHz).

Die Kondensation der beiden Aldehyde mit überschüss. Cyclopentadien erbrachte 42 % bzw. 27 % Ausbeute an 261 und 262. 261 fiel als dunkelrotes Öl an, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. 262 kristallisierte langsam (Wochen) bei $-60^\circ C$ aus Petrolether in Form derber, hellroter Nadeln (Schmp. $62^\circ C$). Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nur von 262 angefertigt werden. Die Massenspektren beider Fulvene sind, abgesehen von Intensitätsunterschieden, identisch.

Die Thermolysen von 258 und 261 verliefen enttäuschend. Beim Erhitzen von 258 in Acetonitril ($t_{1/2}(130^\circ C) = 13$ min) auf 120, 130 und $140^\circ C$ konnte im DC neben viel polymerem Material eben noch ein roter Fleck nachgewiesen werden, bei dem es sich wahrscheinlich um das Heptafulvenderivat 260 handelt. Eine Isolierung war nicht möglich. Unter den gleichen Bedingungen entstanden aus 261 ($t_{1/2}(130^\circ C) = 10$ min) nur hochmole-

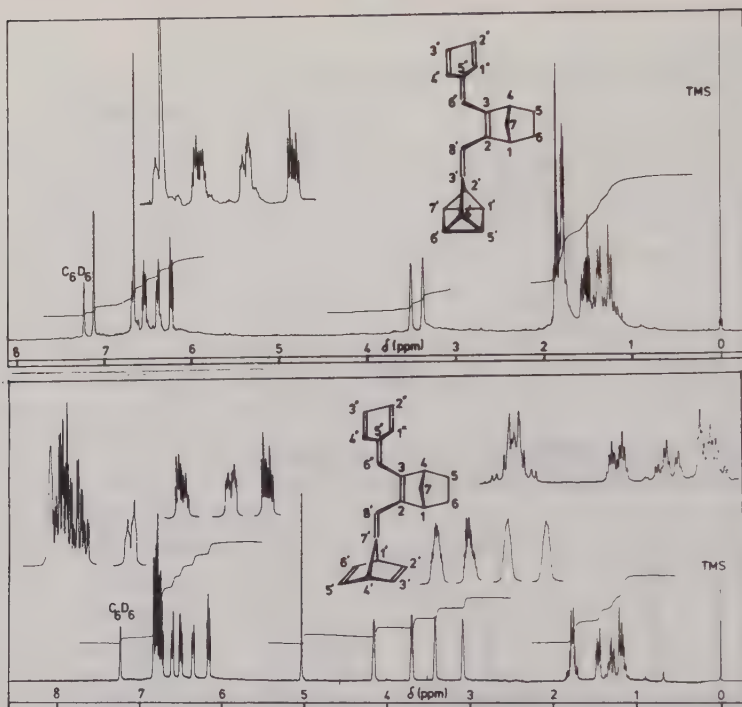


Abb. 42 und 43: ^1H -NMR-Spektren von 261($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (3:1), 250 MHz) und von 262($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ (3:1), 270 MHz).

261: δ =7.10(s, 6''-H), 6.67(mc, 1''-H), 6.65(s, 8'-H), 6.51(mc, 2''-H), 6.38(mc, 3''-H), 6.23(mc, 4''-H), 3.51(mc, 4-H), 3.36(mc, 1-H), 1.89-1.15(m, 1', 2', 4', 5', 6', 7', 5_{exo}, 5_{endo}, 6_{exo}, 6_{endo}, 7_{syn}, 7_{anti}-H).

$J_{1'',3''} = 1.5$	$J_{1'',6''} \approx 0.5$	$J_{2'',4''} = 1.5$	$J_{3'',4''} = 5.0$
$J_{1'',4''} = 2.0$	$J_{2'',3''} = 2.0$	$J_{2'',6''} = 1.5$	$J_{3'',6''} < 1$
			$J_{4'',6''} \approx 0.5$

262: δ =6.82(s, 6''-H), 6.79(mc, 6'-H), 6.78(mc, 2'-H), 6.75(mc, 5'-H), 6.72(mc, 3'-H), 6.59(mc, 1''-H), 6.50(mc, 2''-H), 6.34(mc, 3''-H), 6.16(mc, 4''-H), 5.04(s, 8'-H), 4.16(mc, 1'-H), 3.70(mc, 4'-H), 3.42(mc, 4-H), 3.09(mc, 1-H), 1.77(mc, 5_{exo}, 6_{exo}-H), 1.46(mc, 7_{syn}-H), 1.33(mc, 6_{endo}-H), 1.20(mc, 7_{anti}-H), 1.15(mc, 5_{endo}-H).

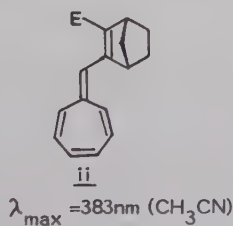
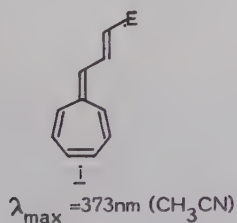
$J_{1'',2'} = 3.0$	$J_{3',4'} = 3.0$	$J_{2'',3''} = 2.0$	$J_{4'',6''} < 0.5$
$J_{1',3'} = 1.0$	$J_{1'',3''} = 1.5$	$J_{2'',4''} = 1.5$	$J_{5\text{endo},6\text{endo}} = 9.5$
$J_{2',3'} = 5.5$	$J_{1'',4''} = 2.0$	$J_{2'',6''} = 1.5$	$J_{5\text{gem}} = 16.5$
$J_{2',4'} = 1.0$	$J_{1'',6''} \approx 0.5$	$J_{3'',4''} = 5.0$	$J_{6\text{gem}} = 16.5$
		$J_{3'',6''} \approx 0.5-1.0$	$J_{7\text{gem}} = 8.5 \text{ Hz}$

kulare Produkte. Vergeblich blieben Bemühungen, das Verhalten von 261 in der Gasphase zu studieren. Das thermisch labile Öl ließ sich nicht verdampfen; es polymerisierte vollständig.

Sowohl bei der direkten als auch bei der sensibilisierten Belichtung von 259 (Pentan, Wertheimer UVW-55-Filter, $\lambda=310-410$ nm bzw. Aceton, Pyrex) fielen nur polymere Produkte an. Ebenfalls nur hochmolekulares Material erhielt man bei der Belichtung von 262 unter obigen Bedingungen. In beiden Fällen ließ sich durch DC- und UV-Kontrolle kein neues Produkt nachweisen.

Für die negativen Ergebnisse dieser Untersuchungen können dieselben Gründe verantwortlich gemacht werden, die schon in 3.4.2. angeführt wurden. *

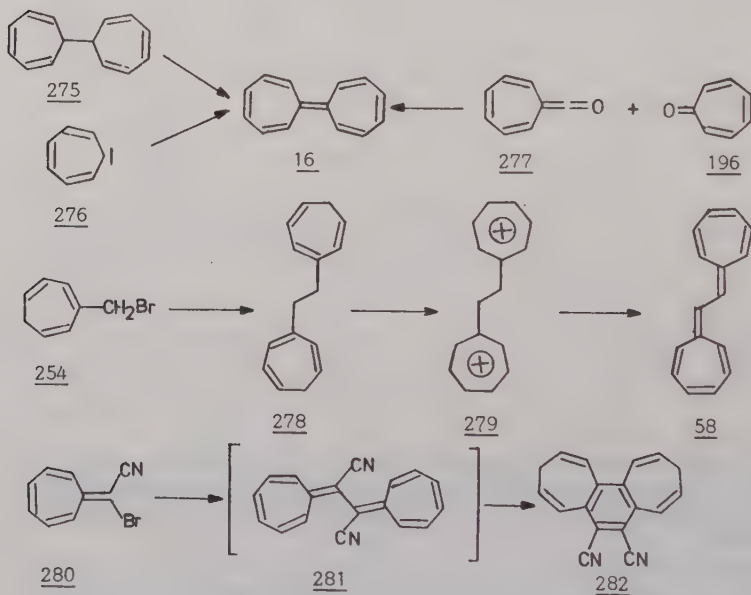
* Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist, daß die inzwischen durchgeführte direkte oder sensibilisierte Belichtung von 235 und 272 zu den Heptafulvenderivaten i und ii führt. Bei der Bestrahlung von 227, 236 und 273 entstanden hingegen ebenfalls nur Polymere.



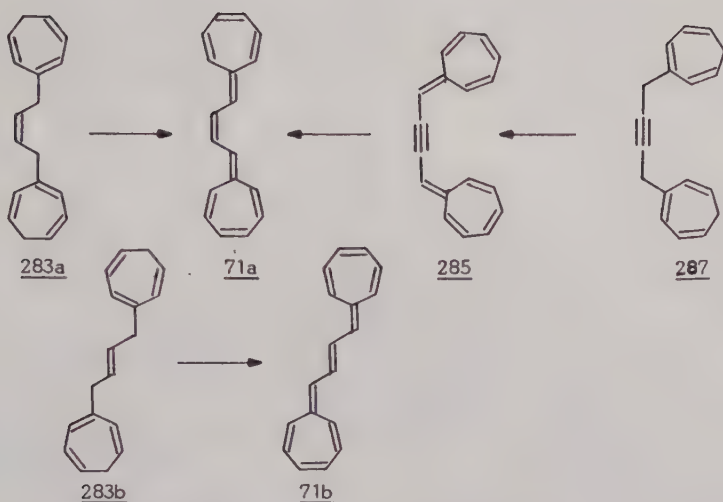
4. HEPTAFULVALENE

Heptafulvalen, der sehr reaktive Grundkörper dieser Verbindungsklasse, wurde erstmals von DOERING et al. (32a) durch Dehydrierung von 275 dargestellt. Weitere Wege, wie die Dimerisierung des Carbens 276 (32b, 32c, 32d, 32f) und die Kondensation des Ketens 277 mit Tropon (32e), führen ebenfalls zu diesem Molekül.

Heptafulvadien, das nächst höhere Vinyloge, erhält man durch Wurtz-Fittig-Kupplung des Bromids 254, zweifache Hydridabstraktion aus 278 und nachfolgende Deprotonierung des Bistropyliumsalzes (KITAHARA et al. (160)). Hingewiesen sei auch auf die Ullmann-Kupplung von 280, die intermediär zu 281 führt, das aber unter den Reaktionsbedingungen in den Tricyclus 282 übergeht (163).



Dieses Kapitel befasst sich mit dem Aufbau des Z- und E-Heptafulvatriengerüsts. Zu= erst wurde eine der Synthese von 58 entsprechende Dehydrierung der Olefine 283a,b in Betracht gezogen. Die Problematik liegt in der gezielten Darstellung dieser beiden Ole= fine. Als vielversprechender Zugang zum Z-Heptafulvatrien 71a kam die partielle Hydrierung des Heptafulvadienins 285 in Frage. Das hierfür als Vorstufe benötigte Acetylderivat 287 war gleichzeitig als Vorläufer für 283a gedacht.



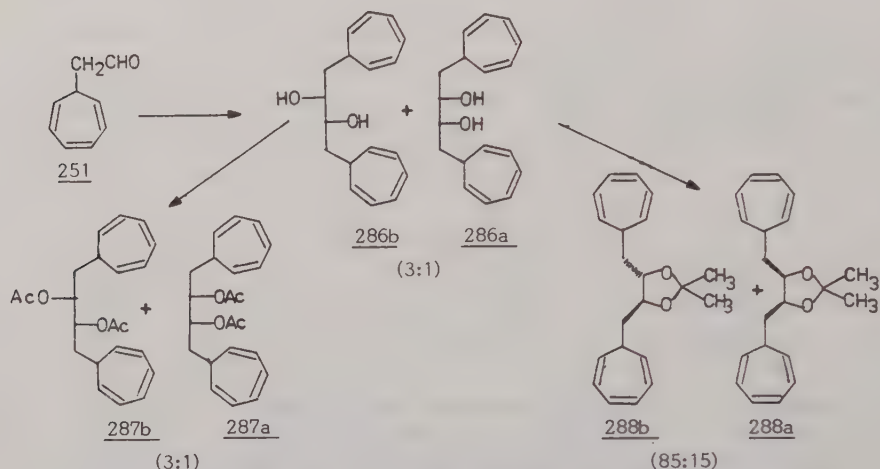
4.1. Reduktive Dimerisierung von Cycloheptatrienaldehyd

Ein geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung des Olefins 283b sahen wir in dem leicht zugänglichen Cycloheptatrienaldehyd (164). Für die einstufige, direkte Synthese symmetrischer Olefine aus Aldehyden und Ketonen bietet sich deren reduktive Dimerisierung mit niedervalenten Titanverbindungen an ("McMurry-Methode"), die stereoselektiv zum stabileren E-Olefin 283b führen sollte (165). Orientierende Versuche, auf diesem Weg unter Standardbedingungen (LAH/TiCl₃, THF, Rückfluß) 283b darzustellen, verliefen negativ. * Neben polymeren Harzen erhielt man in geringer Menge ein nicht näher untersuchtes Produktgemisch, das laut DC aus mindestens vier Komponenten bestand. Die Ausbeute und das Verhältnis dieser Produkte veränderten sich bei längeren oder kürzeren Reaktionszeiten nicht wesentlich. Auch mittels modifizierter Varianten der "McMurry-Kupplung" - Li, K, Zn/Cu oder Mg (165b,c) zur Erzeugung der aktiven Spezies aus TiCl₃ - wurden keine besseren Ergebnisse erzielt.

Der Durchbruch gelang schließlich mit dem auf T. MUKAYAMA (167) zurückgehenden und später von D. LENOIR (168) abgeänderten, mit obiger Methode eng verwandten Verfahren. Die dimerisierend wirkende Spezies wird aus TiCl₄ und Zinkstaub bereitet. Entgegen den Erwartungen entstanden jedoch keine Olefine, die Reaktion blieb viel=

* Parallel zu diesen Versuchen wurde auch die Möglichkeit untersucht, 251 nach der "Barton-Methode" (166) stereoselektiv in das Z-Olefin 283a umzuwandeln. Diese Experimente scheiterten jedoch daran, daß bei der Umsetzung von 251 mit Schwefelwasserstoff und Hydrazin kein Thiadiazolidin isoliert werden konnte. Weitere Versuche, unter Berücksichtigung der von K.-H. LEHR (166b) inzwischen gesammelten Erfahrungen mit dieser Methode, sind geplant.

mehr auf der Stufe der Diole 286a,b stehen. 286a,b wurde in einer Ausbeute von 74 % als farbloses, zähes, nicht kristallisierbares Öl isoliert. Bei längeren Reaktionszeiten (40–50 h, THF, Rückfluß), verknüpft mit der Hoffnung, Olefine zu erhalten, sank die Ausbeute an Diol stark ab, ohne daß neue Produkte nachgewiesen werden konnten.*



Entscheidend für die weitere Synthese ist das d,l/meso-Verhältnis im Diolgemisch. Das HPL-Chromatogramm weist zwei deutlich voneinander separierte Komponenten auf (Flächenverhältnis: 3:1). Weitere Information gewinnt man aus den als Isomerengemisch anfallenden Isopropylidenderivaten 288a,b (59 %, Isomerenverhältnis 85:15). Aus den ^{13}C -Satelliten der Signale für 2,3-H im Protonenspektrum ermittelt man für das Hauptprodukt eine Kopplungskonstante von $J_{2,3} = 8.5 \text{ Hz}$. Im Vergleich mit den Kopplungskonstanten an 2,2,4,5-Tetramethyldioxolan ($J_{\text{cis}} = 5.85 \text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 8.35 \text{ Hz}$ (174)) sollte es sich beim Hauptprodukt um 288b handeln. Demnach ist die Hauptkomponente im Diolgemisch d,l-konfiguriertes 286b. Den vergleichsweise geringen Anteil an 288a führen wir auf die sterisch erschwerte Ketalisierung des meso-Diols zurück.

Der hohe Anteil an d,l-Diol 286b erklärt sich plausibel anhand der als Zwischenprodukte anzunehmenden Titan-Komplexe 289a,b. 289a ist gegenüber 289b energetisch klar benachteiligt.

* Diole lassen sich nach bewährten Methoden auch einfacher darstellen. Z.B. führt die Dimerisierung von Benzaldehyd mit Zn in Ethanol/HCl in guten Ausbeuten zu meso-Hydrobenzoin (169). Unter denselben Reaktionsbedingungen entstand aus 251 ausschließlich das entsprechende Diethylacetal. Mit Mg in benzolischer Lösung (170) konnte in geringer Menge der sich von 251 ableitende Alkohol isoliert werden.

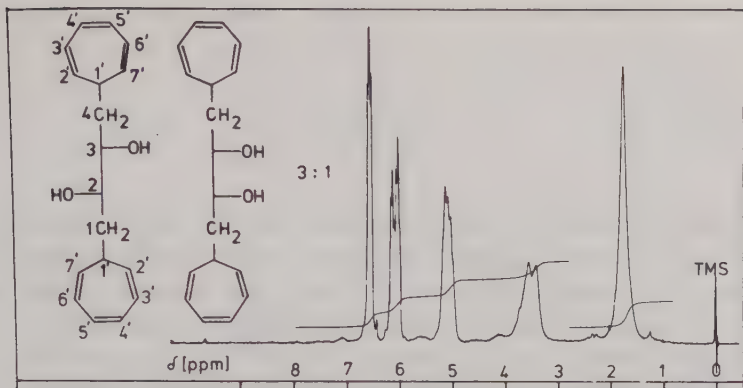


Abb. 44: ^1H -NMR-Spektrum von 286a,b (CCl_4 , 90 MHz).

δ = 6.55(mc, 4', 5'-H), 6.08(mc, 3', 6'-H), 5.08(mc, 2', 7'-H), 3.85-3.25(m, OH, 2, 3-H), 1.95-1.45(m, 1(4), 1'-H).

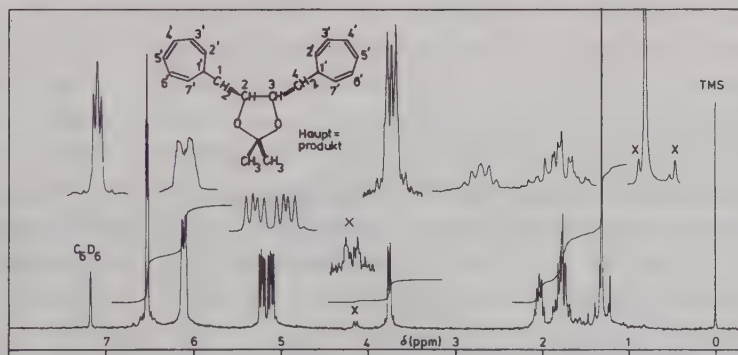


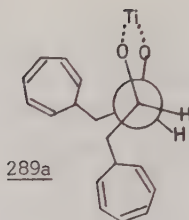
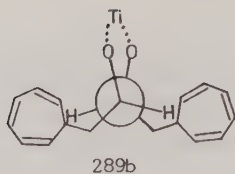
Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum von 288a,b (C_6D_6 , 250 MHz).

288b: δ = 6.63(mc, 4', 5'-H), 6.12(mc, 3', 6'-H), 5.17(mc, 2', 7'-H), 3.75(mc, 2(3)-H), 2.03(mc, 1'-H), 1.88-1.67(m, 1(4)-H), 1.31(s, CH_3).

$$J_{2,3} = 8.5 \text{ Hz}$$

* erkennbare Signale von 288a:

δ = 4.14(mc, 2(3)-H), 1.34(s, CH_3), 1.20(s, CH_3).

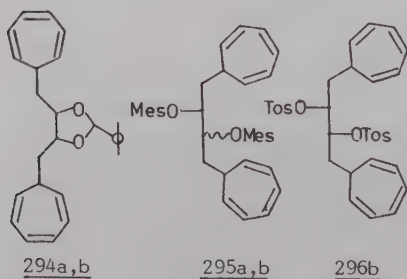


An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß sich das *meso*-Diol 286a für eine gezielte Synthese des *Z*-Heptafulvatriens anbietet. Nachteilig ist jedoch der geringe Anteil von 286a im Diolgemisch, das sich zudem mit den üblichen chromatographischen Methoden nicht auftrennen ließ. Beim Isopropylidenderivat 288a,b änderte sich bei weiterem Unkristallisieren das Isomerenverhältnis nicht nennenswert. Auch das als Öl anfallende Gemisch der Diacetate 287a,b verhielt sich im DC einheitlich. Weitere Versuche zur Trennung der Dirole wurden zurückgestellt. Denkbar wäre eine Trennung über Boratkomplexe (171) oder durch Chromatographie an Polystyrolboronsäure-Harzen (172). Präparativ günstig wäre auch eine Epimerisierung von 286a,b, bei der in vielen Fällen das *meso*/*d,l*-Verhältnis entscheidend erhöht wird (173). Die Epimerisierung von vicinalen Diolen erfordert jedoch generell recht drastische Bedingungen.

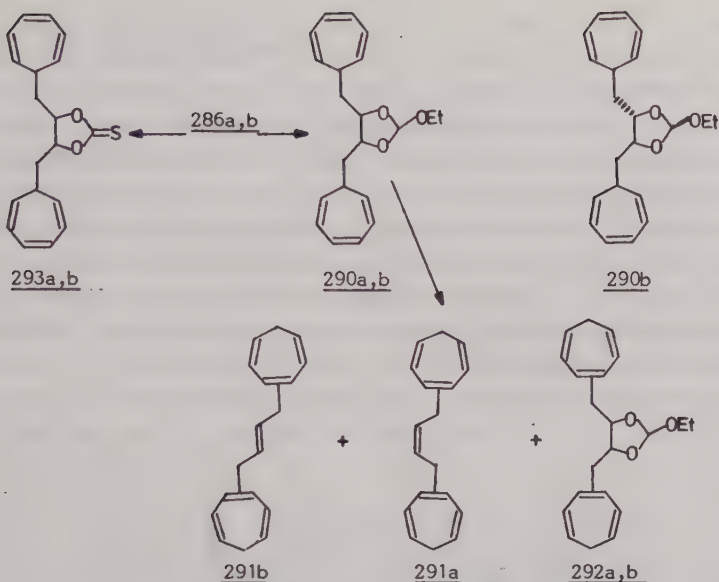
4.1.1. Umwandlung von 286a,b in 291a,b

Für die Umwandlung von vicinalen Diolen in Olefine stehen mehrere effiziente Methoden zur Verfügung. Die Corey-Winter-Variante schien allerdings weniger geeignet. Bei der Umsetzung von 286a,b mit Thiocarbonyldiimidazol in siedendem Toluol konnten die kristallinen Thiocarbonate 293a,b (*trans*/*cis* = 4:1) lediglich in einer Ausbeute von 25 % erhalten werden.*

Erfolgreich verlief die von F.W.EASTWOOD (175) entwickelte Methode, bei der zunächst die entsprechenden Orthoester hergestellt werden, die dann thermisch in Gegenwart schwacher Säuren in Ethanol, Kohlendioxid und Olefin fragmentieren. Die Umsetzung von 286a,b mit überschüss. Triethylorthoformiat (150°C, 30 min) ergab 290a,b als



*Als weitere Olefinvorstufen wurden das Benzylidenderivat 294a,b (53 %, farbloses Öl, *trans*/*cis* = 4:1), das Dimesylat 295a,b (48 %, farbloses Öl, *d,l*/*meso* = 3:1) und das kristalline, isomerenreine *d,l*-Ditosylat 296b (47 %) dargestellt. Gänzlich unbefriedigend verliefen Versuche, 294a,b mit *n*-Butyllithium in Hexan (176) sowie 295a,b und 296b mit Na-Iodid in Aceton (177) in Olefine umzuwandeln.



leicht gelbstichiges Öl (74 %). Laut $^1\text{H-NMR}$ (drei Singulette für 2-H, she. Abb. 46) liegt ein Gemisch von drei chromatographisch nicht trennbaren Isomeren vor. Hauptprodukt ist **290b**. Nach Erhitzen von **290a,b** auf 190°C unter Zusatz von wenig Eisessig isolierte man aus dem teilweise verharzten Reaktionsgemisch chromatographisch ein farbloses Öl (53 %, 77 % bez. auf Umsatz), das durch das Massenspektrum als Kohlen =

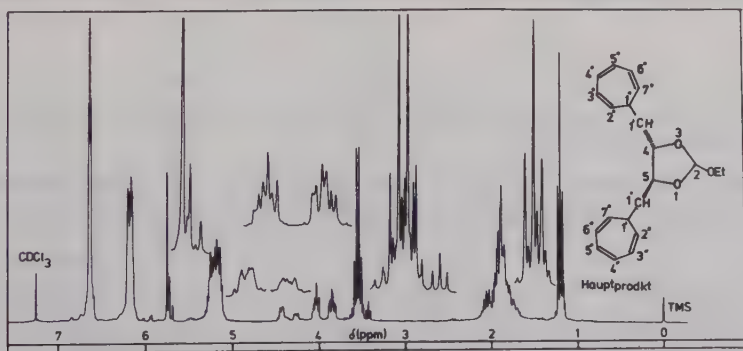


Abb. 46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **290a,b** ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), 250 MHz).

δ =6.61(mc, 4'', 5''-H), 6.17(mc, 3'', 6''-H), 5.75, 5.72, 5.69(s, 2-H), 5.31-5.11(m, 2'', 7''-H), 4.43, 4.27, 4.04, 3.85(mc, 4, 5-H), 3.64-3.39(m, OCH_2CH_3), 2.15-1.67(m, 1', 1''-H), 1.25-1.15(m, OCH_2CH_3).

wasserstoff der Summenformel $C_{18}H_{20}$ ausgewiesen wird und somit die Zusammensetzung des gewünschten Olefins bestätigt. Laut 1H -NMR-Spektrum (Abb. 47) handelt es sich um ein Gemisch vieler Isomere, das wesentlich komplexer zusammengesetzt ist als die später beschriebenen Acetylderivate 287 und 313b (s. 4.2. u. 4.3.). Diese Vielfalt an Isomeren ist wahrscheinlich auf rasche, säurekatalysierte Hydridverschiebungen zurückzuführen. Da die Fragmentierung von Orthoestern stereospezifisch verläuft, ist anzunehmen, daß es sich bei der im DC nicht auftrennbaren Probe um ein Gemisch aus 291a und 291b handelt. 291a kann nur aus dem meso-Diol entstehen und dürfte somit zu ca. 15-20 % ^{*} ^{**} in diesem Gemisch vorliegen. Eine zweite bei der Chromatographie anfallende Probe enthält ungelagertes Ausgangsprodukt 292a,b (32 %), das in weiteren Ansätzen Verwendung findet.

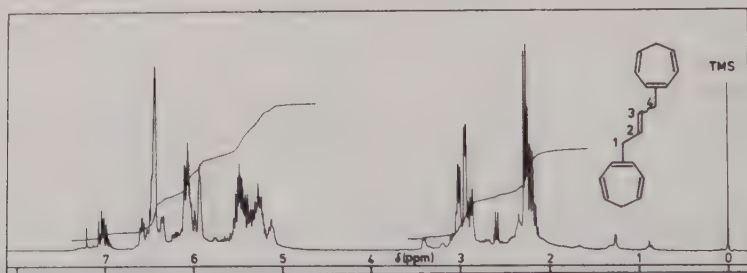
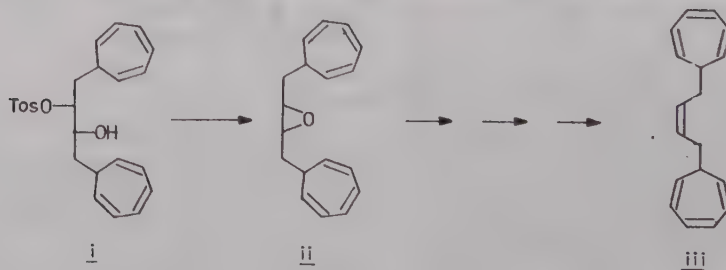


Abb. 47: 1H -NMR-Spektrum von 291a,b ($CDCl_3/CCl_4$ (1:1), 250 MHz).

δ =7.07-6.95(m), 6.61-6.35(m), 6.24-5.92(m), 5.59-5.13(m), 3.11-2.87(m), 2.60(mc), 2.38-2.13(m).

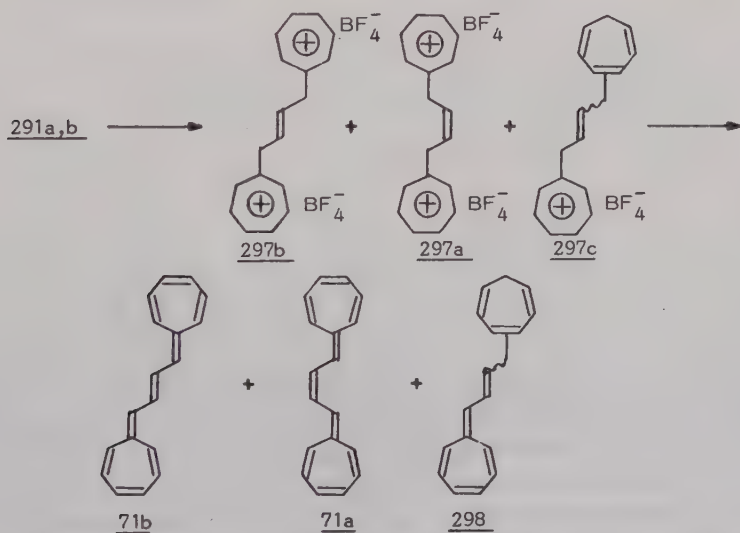
^{*} Abgeschätzt an Hand des trans/cis-Verhältnisses bei den cyclischen Derivaten 288a,b, 293a,b und 294a,b.

^{**} Interessant im Hinblick auf das E/Z-Verhältnis ist eine von J.W.CORNFORTH et al. (178) beschriebene Reaktionssequenz. Das hierfür benötigte cis-Epoxid ii sollte aus dem d,l-Diol 286b über eine selektive Monotosylierung (179) zugänglich sein.



4.1.2. E-Heptafulvatrien (71b)

Zur Hydridabstraktion wurde das Olefinisomerengemisch 291a,b mit 2.2 Äquivalenten Trityltetrafluoroborat umgesetzt. Der schmutzig-grüne, ölige Niederschlag konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Dieses Produkt, das hauptsächlich aus den Bis=tropyliumsalzen 297a,b bestehen sollte, wies im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch aliphatische Signale auf, die von Monotropyliumsalzen 297c herrühren könnten. * Reinigungsversuche durch Umfällen schlugen fehl. Abspaltung von Tetrafluorborsäure mit Triethylamin in Dichlormethan ergab eine braun-rot gefärbte Lösung, die durch rasche Filtration über Kieselgel von erheblichen Mengen an teerartigen Produkten befreit wurde. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus viel heißem Ligroin erhielt man 71b in einer Ausbeute von 22 %. 71b fällt in der für Fulvalene typischen Form als violett-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen an, die unter Schutzgas bei schellem Aufheizen bei $156\text{--}157^\circ\text{C}$ (Zers.) schmelzen.



Die Struktur 71b ist durch EA, MS und NMR-Daten abgesichert. Eine vollständige Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums höherer Ordnung (Abb. 48) war nur durch Simulation möglich. Das simulierte Spektrum steht mit dem experimentellen in guter Übereinstimmung. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt 9 Signale, die mangels selektiver Entkopplungsexperimente nicht zugeordnet werden konnten.

* Versuche, dieses Artefakt durch größeren Überschuß an Tritylsalz (3.5 Äquivalente) zu unterbinden, führten zu drastischen Ausbeuteeinbußen.

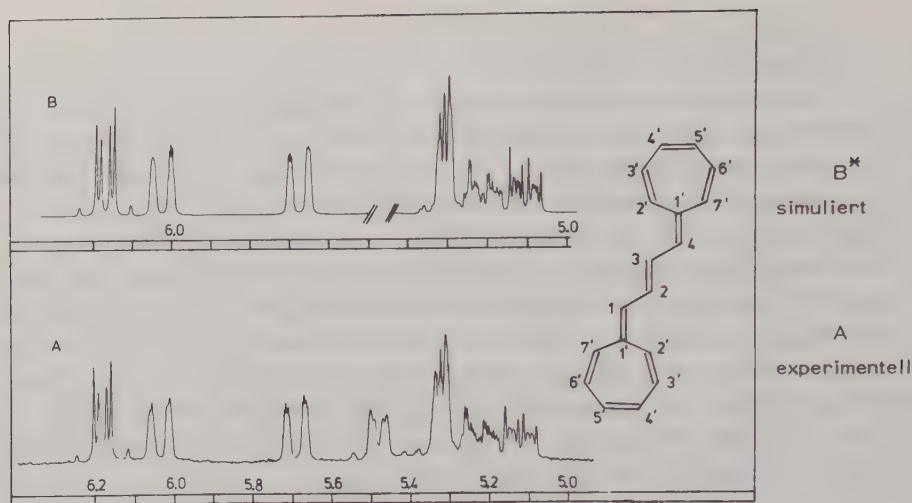


Abb. 48: ^1H -NMR-Spektrum von 71b (C_6D_6 , 250 MHz).

δ =6.18(AA'BB', 2(3)-H), 6.03(mc, 2'-H), 5.68(mc, 7'-H), 5.46(mc, 1(4)-H), 5.31(mc, 4'-H), 5.29(mc, 5'-H), 5.20(mc, 3'-H), 5.10(mc, 6'-H).

$J_{1,2} = 12.5$	$J_{4,2'} = 1.0$	$J_{2',5'} = 0$	$J_{3',7'} = 0$
$J_{1,3} = -1.0$	$J_{4,3'} = 1.5$	$J_{2',6'} = 0$	$J_{4',5'} = 11.0$
$J_{1,4} = 0.5$	$J_{4,6'} = 0$	$J_{2',7'} = 2.0$	$J_{4',6'} = 1.0$
$J_{2,3} = 13.5$	$J_{4,7'} \sim 1$	$J_{3',4'} = 7.0$	$J_{4',7'} = 0$
$J_{3,2'} = 0$	$J_{2',3'} = 12.0$	$J_{3',5'} = 1.0$	$J_{5',6'} = 7.0$
$J_{3,3'} = 0$	$J_{2',4'} = 1.0$	$J_{3',6'} = 0$	$J_{5',7'} = 1.0$
			$J_{6',7'} = 12.0 \text{ Hz}$

Kristallin ist 71b stark temperatur- und lichtempfindlich; es läßt sich nur bei -60°C längere Zeit aufbewahren. In hochverdünnter Lösung unter Lichtausschluß trat innerhalb von einer Woche nur geringfügig Zersetzung ein (ca. 5%). Beim Erhitzen auf 80°C in gereinigtem Cyclohexan sank die UV-Extinktion innerhalb von 2.5 h auf die Hälfte ab. Durch UV- und DC-Kontrolle erhielt man keine Indizien für neue, definierte Produkte. Gasphasenpyrolysen von 71b scheiterten bislang an dessen extremer thermischer Labilität; das Fulvalen ließ sich nicht sublimieren, sondern verharzte vollständig.

Nach der Isolierung von 71b galt unser Bemühen dem noch ausstehenden Z-Isomeren 71a, das aus 297a entstanden sein sollte. 297a sollte schätzungsweise zu ca. 15-20 % an dem Gemisch der Bistropyliumsalze beteiligt sein. Da nach Ausweis des ^1H -NMR-

* Das Signal für 1(4)-H bei 5.46 ppm konnte in dem uns zur Verfügung stehenden 7-Spin-Rechenprogramm nicht zufriedenstellend simuliert werden (202).

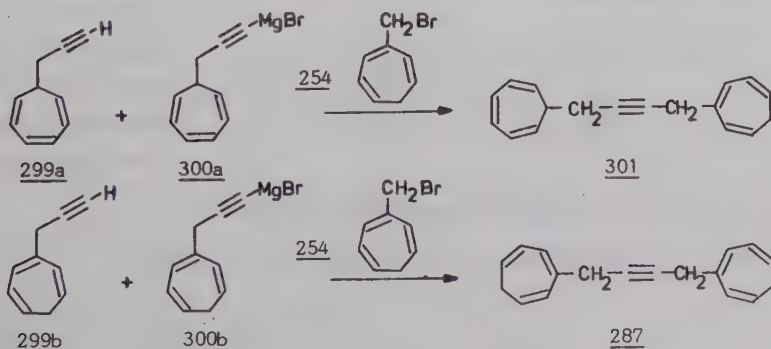
Spektrums reines E-konfiguriertes Produkt – das Z-Isomere sollte durch paramagnetisch verschobene Signale von 1(4)-H leicht erkennbar sein – auskristallisierte, war zu vermuten, daß 71a bei der Kristallisation in der überstehenden Lösung angereichert wurde. Versuche, aus der zum größten Teil polymeres Material enthaltenden Mutterlauge 71a zu isolieren, scheiterten. Nach Abtrennung der Polymeren kristallisierte aus der eingegengten Lösung kein weiteres Produkt aus. Chromatographie bei -10°C an desaktiviertem Alu.oxid ergab ein Gemisch mehrerer Komponenten. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – Signale im aliphatischen Bereich – handelt es sich möglicherweise um Heptafulvene des Typs 298, die sich von Monotropyliumsalzen ableiten.

Weitere Versuche zur Isolierung von 71a wurden zurückgestellt, da von einer Synthese über Acetylderivate ein besserer Zugang erhofft wurde.

4.2. Heptafulvadienin (285)

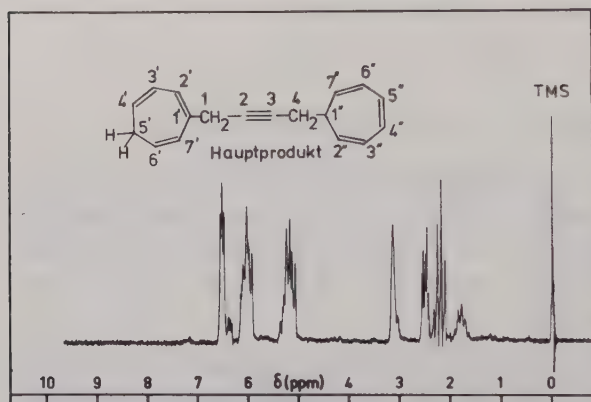
Einen wesentlich effektiveren Weg zum Z-Heptafulvatrien im Vergleich zu den im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Arbeiten sahen wir in der gezielten Synthese über das Acetylderivat 287. Die erforderliche partielle Z-Hydrierung der Dreifachbindung sollte entweder auf der Stufe des Heptafulvadienins 285 oder des 1,4-Dicycloheptatrienyl-but-2-ins 287 erfolgen.

Aufgrund bereits vorliegender Erfahrung – Cu(I)-katalysierte Kupplung von Acetylen-Grignard-Verbindungen (s. 3.5.2.) – waren keine Schwierigkeiten zu erwarten. 299a, die Acetylenkomponente, ist, abgesehen von öfters (oder regelmäßig) auftretenden, heftigen Zersetzungsreaktionen bei der unzugänglichen destillativen Reinigung des Rohprodukts nach bekannter Vorschrift, gut zugänglich (180). Das Mg-Salz 300a kuppelte in Gegenwart von CuCl glatt mit 254. Neben dem Ausgangsprodukt isolierte man 301 in einer Ausbeute von 58 % (66 %, bez. auf umgesetztes 254). Das sterisch abgeschirmte

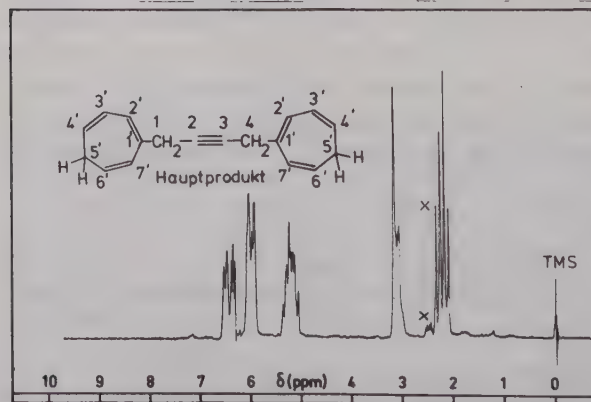


Methinwasserstoffatom in dem über die Grignard-Verbindung eingeführten Siebenring in 301 ist durch Tritylsalze nur schlecht abstrahierbar. Thermische Isomerisierung (Benzol, 150°C, 8 h) ergab das erwünschte 1,3,6-Cycloheptatrienyl-Isomere 287 als Hauptprodukt (65 %, neben Polymeren).

Keine Vorteile ergaben sich, wenn diese Umlagerung bereits auf der Stufe 299a vorgenommen wurde. 299a ließ sich durch kurzzeitiges Erhitzen auf 220°C in ein Gemisch mehrerer Isomere mit 299b als Hauptkomponente isomerisieren (68 %, Rest Polymere). Kupplung von 300b mit 254 führte zu einem laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 50) identischen Isomerengemisch an 1,4-Dicycloheptatrienyl-but-2-inen (55 %, 63 % bez. auf umgesetztes 254).



$\delta = 6.63-6.50(\text{m},$
 $2', 4'', 5''-\text{H}),$
 $6.23-5.94(\text{m},$
 $3', 7', 3'', 6''-\text{H}),$
 $5.45-5.08(\text{m},$
 $4', 6', 2'', 7''-\text{H}),$
 $3.19-3.17(\text{m}, 1-\text{H}),$
 $2.63-2.45(\text{m}, 4-\text{H}),$
 $2.21(\text{t}, 5'-\text{H}),$
 $1.80(\text{mc}, 1''-\text{H}).$
 $J_{4', 5'} = 6.5,$
 $J_{5', 6'} = 6.5 \text{ Hz}.$



$\delta = 6.63-6.33(\text{m},$
 $6.18-5.90(\text{m},$
 $5.43-5.18(\text{m},$
 $3.27-3.00(\text{m},$
 $2.62-2.44(\text{m},$
 $2.44-2.09(\text{m}).$

x Verunreinigung
 durch andere
 Isomere.

Abb. 49 und 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 301 und 287 (CCl_4 , 90 MHz).

Zur Dehydrierung wurde 287 in Methylchlorid mit einem leichten Überschuß an Trityl=tetrafluoroborat umgesetzt. Das hellgelbe, feinkristalline Bistropyliumsalz 302 wurde nicht näher analysiert. Die starke Verfärbung bei der Behandlung mit überschüss. Triethylamin zeigte an, daß das gewünschte Fulvalin 285 entstand. Schonende Aufarbeitung, sorgfältige chromatographische Reinigung und Umkristallisieren aus Lignoïn ergab 285 als blau-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen (34 %, Schmp. 111°C (Zers.)). Spektroskopische Daten (s. Abb. 51) und die Elementanalyse belegen die Struktur.

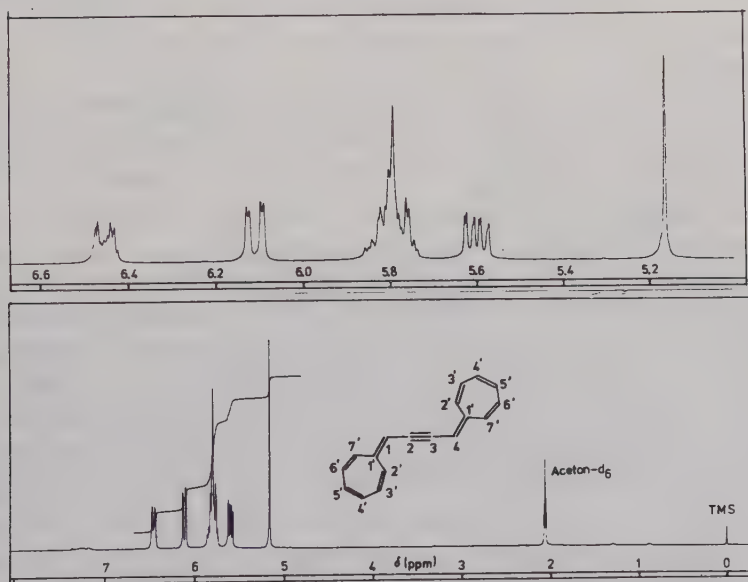
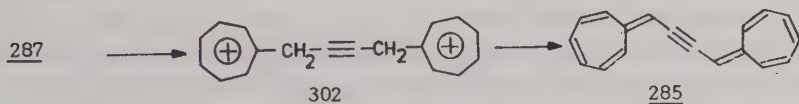


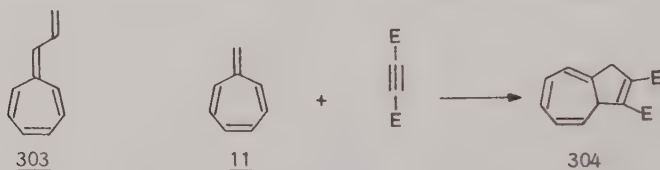
Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum von 285 ($[\text{D}_6]$ -Aceton, 360 MHz).

$\delta = 6.44(\text{mc}, 2'\text{-H})$, $6.09(\text{dd}, 7'\text{-H})$, $5.84\text{--}5.72(\text{m}, 3', 4', 5'\text{-H})$, $5.58(\text{dd}, 6'\text{-H})$, $5.14(\text{br. s}, 1(4)\text{-H})$.

$J_{2', 3'} = 11\text{--}12$ $J_{2', 7'} = 2.5$ $J_{4', 6'} = 1.5$ $J_{5', 6'} = 6.5$
 $J_{6', 7'} = 12.0 \text{ Hz}$

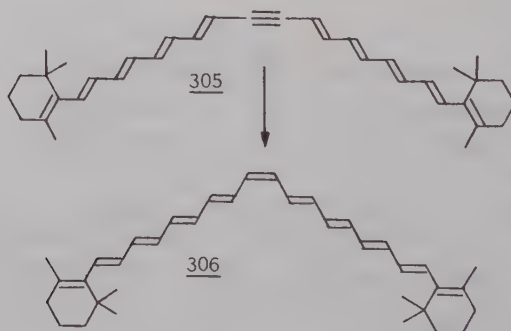
Im Vergleich zu den Pentafulvatrien und zum Sesquifulvatrien erwies sich 285 als labiler, ist jedoch unter den Bedingungen der Chromatographie beständiger als E-Heptafulvatrien. Einwirkung von Luftsauerstoff führt zu einer raschen Zerstörung. Selbst bei -60°C unter Schutzgas geht 285 innerhalb von Monaten in unlösliche Polymere über.

Mit ADM setzte sich 285 bei 20°C nicht um; erhöhte Temperatur führte zu einer raschen Zerstörung des Fulvalins. Dieser Befund ist in Einklang mit Beobachtungen von BERTELLI (181), der keine Addition von ADM an 303 erreichen konnte. Hingegen reagiert 11 rasch mit ADM(19a). 285 setzte sich rasch mit N-Phenyltriazolindion um, jedoch gelang es nicht, einheitliche Produkte zu fassen. Möglicherweise führt der unspezifische Angriff dieses Reagenzes oder Umlagerungen des Primärproduktes zu einem komplexen Gemisch. Auch mit Tetrachlorcyclopentadienondimethyleketal reagierte 285 nicht.



4.2.1. Versuche zur katalytischen Hydrierung von 285 und 287

Die partielle Hydrierung von Acetylderivaten zu Z-Olefinen mit speziellen vergifteten Katalysatoren ("Lindlar-Katalysatoren") ist von großer präparativer Bedeutung (182). Man nimmt an, daß die selektive Hydrierung einer Dreifachbindung in Gegenwart mehrerer Doppelbindungen auf der im Vergleich zum Olefin besseren Adsorption an der Oberfläche des Katalysators beruht. Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Hydrierung von 305 (183). Generell erfolgt die Übertragung des Wasserstoffs so, daß mit



hoher Selektivität Z-Isomere entstehen. Geringe Anteile des anderen Isomieren werden auf Umlagerungen des Primärprodukts unter den Hydrierbedingungen oder auf die isomerisierende Wirkung des Katalysators zurückgeführt (184).

Orientierende Versuche zur partiellen Hydrierung des Fulvalins 285 wurden mit kleinen Substanzmengen unter Verwendung von kommerziell erhältlichem Lindlar-Katalysator in einer auf 15°C thermostatisierten Mikrohydrierapparatur^{*} durchgeführt. Anzeichen für ernsthafte Komplikationen ergaben sich bereits aus den ersten, unter Variation des Lösungsmittels (Essigester, Methylenchlorid, Ether) und der Katalysatormenge erhaltenen Hydrierkurven. Diese machten deutlich, daß die Aufnahme des Wasserstoffs anfänglich etwas rascher erfolgte, anschließend aber nahezu linear weiterstieg. Nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff war kein Abknicken des Kurvenverlaufs erkennbar. Aus Ansätzen, die zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wurden, ließ sich chromatographisch (-10°C, desaktiviertes Alu.oxid) nur das Ausgangsprodukt und eine breite, schneller wandernde Fraktion gewinnen, dessen Hochfeld-¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Gemisch von Produkten anzeigte, die sich von Hydrierungen an den Doppelbindungen ableiteten. Laut HPL-Chromatogramm enthält dieses Gemisch mindestens 5 Komponenten; Schultern an den Peaks deuten auf weitere Produkte hin. Versuche, aus diesem Gemisch eine kristalline Spezies zu isolieren, scheiterten ausnahmslos.

Bei der Überprüfung des Katalysators mit Phenylacetylen als Testsubstanz (185) flachte die Hydrierkurve zwar nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff deutlich ab, stieg aber danach immer noch an. Die Vermutung lag nahe, daß der Katalysator in obigen Experimenten zu aktiv war. Durch Zusätze spezieller Stickstoff- oder Schwefelverbindungen läßt sich die Aktivität von Lindlar-Katalysatoren mindern. In einer Serie von Versuchen wurde die Wirkung des Katalysators durch Zugabe definierter Mengen an Chinolin (185, 186a) oder 1,2-Bis(2-hydroxi-ethylthio)-ethan (186b) so verringert, daß die Überhydrierung von Phenylacetylen vollständig unterdrückt wurde. Versuche zur Hydrierung von 285 unter den so ermittelten Bedingungen führten nicht zum Ziel. Die Hydriergeschwindigkeit war zwar wesentlich verringert, jedoch ließ sich auch hier keine selektive Hydrierung erreichen. Die Zusammensetzung des anfallenden Produktgemisches glich der, die man ohne Katalysatorzusätze erhielt. Größere Mengen der oben genannten Zusätze verbieten sich von selbst, da dann die Hydrierung praktisch vollständig unterbunden wird.

Versuche, 1,4-Dicycloheptatrienyl-but-2-in 287 gezielt an der Dreifachbindung zu hydrieren, verliefen ebenfalls nicht im gewünschten Sinne. Mit Lindlar-Katalysator erfolgt die Wasserstoffaufnahme sehr langsam, wobei Doppelbindungen der Cyclohepta-

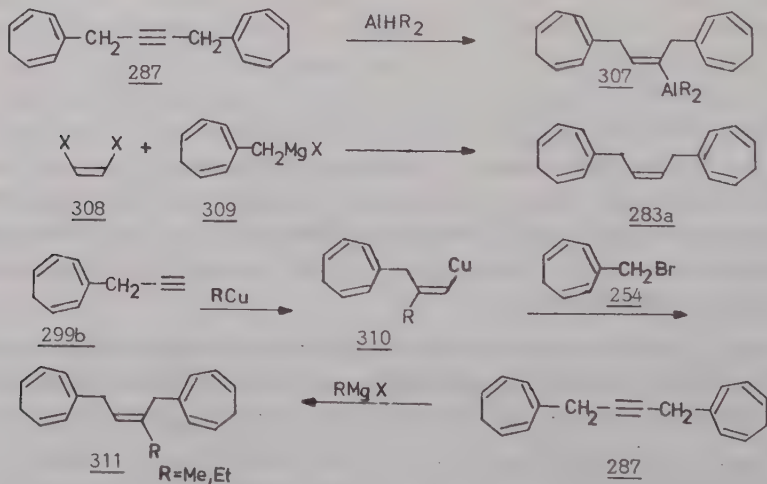
^{*} Herrn Prof. Dr. H.Achenbach danke ich für die zur Verfügung gestellte Mikrohydrierapparatur, Herrn Dipl. Chemiker J.Witzke für seine Ratschläge.

trieneinheit angegriffen werden; Zusätze verhindern die Hydrierung völlig. An dieser Stelle sei auf eine Arbeit verwiesen, in der die partielle Hydrierung der Dreifachbindung in Dicycloheptatrienylacetylen ebenfalls mißglückte (189).

Die hier geschilderten Versuche zur partiellen Lindlar-Hydrierung von 285 und 287 lassen u.a. zwei Schlüsse zu. Offensichtlich findet der erwünschte regioselektive Angriff des Wasserstoffs nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaße an der Dreifachbindung statt. Plausibel wäre, daß die Dreifachbindung sterisch abgeschirmt ist und somit deren Adsorption an die Oberfläche des Katalysators unterdrückt wird. Ein weiterer Grund könnte in einer sehr leicht erfolgenden Hydrierung von Heptafulven-einheiten vermutet werden. Untersuchungen über die wahrscheinlich hohe Reaktionsbereitschaft von Heptafulvenen (möglicherweise ebenfalls bedingt durch starke Adsorption an den Katalysator) gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff liegen nicht vor.

Weitere Versuche zur partiellen Hydrierung der Dreifachbindung in 287 sind geplant. Aussichtsreich ist die Umsetzung von 287 mit Dialkylaluminiumhydriden (187) zu 307, das nach Hydrolyse 283a liefern sollte. Berechtigte Chancen sind auch einer jüngst von ASHBY et al. (188) publizierten Methode einzuräumen, bei der Acetylene mit Magnesiumhydrid/Cu(I)-Iodid bzw. Cu(I)-t-Butylat zu Z-Olefinen hydriert werden können.*

Einen gänzlich anderen Zugang zu 283a könnte die Umsetzung von Z-1,2-Dihalogenethylenen 308 mit 309 in Gegenwart katalytischer Mengen Fe(III)-Salze oder Ni(II)-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-Komplexe eröffnen (190). Weitere moderne Methoden, die die substituierten Derivate 311 ergeben sollten, stehen zur Verfügung (191, 192).

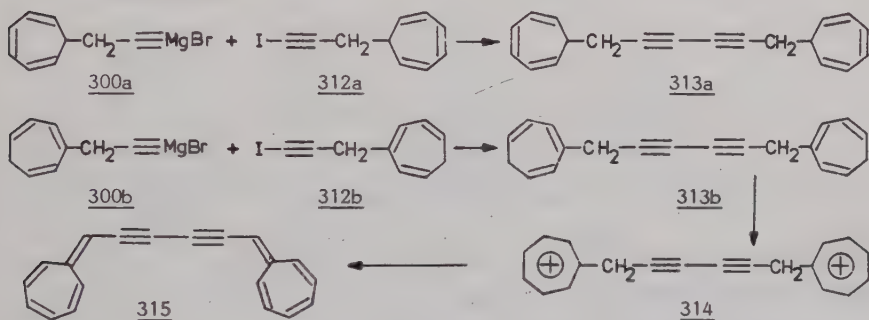


* Über eine vor kurzem veröffentlichte Methode zur stereospezifischen Reduktion von Alkinen zu Z-Olefinen mit Zn/Cu-Paar siehe Lit. (206).

4.3. Heptafulvadiendiin (315)

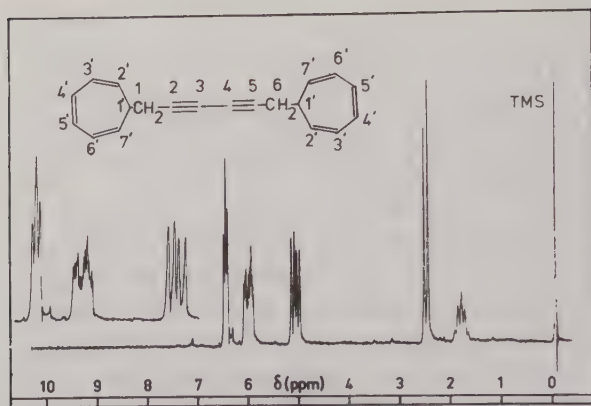
Nach der einfachen, wenn auch aus Gründen der geringen Beständigkeit nicht ganz problemlosen Darstellung von 285 reizte uns die Synthese des nächst höheren Ethynologen 315. Da zum damaligen Zeitpunkt noch keine Untersuchungen über die überaus problematische partielle Hydrierung des Fulvalins 285 vorlagen, schien 315 eine aussichtsreiche Vorstufe für das Z,Z-Heptafulvatetraen.

Standardmethode zur symmetrischen Verknüpfung zweier Acetyleneinheiten ist die Glaser-Kupplung (193) und deren Variante nach Eglinton (194). Beide Verfahren ergaben keine ausreichenden Mengen an 313a oder 313b (max. 5%). Akzeptable Ausbeuten lieferte die im allgemeinen zur Synthese von asymmetrischen Diinen angewandte "Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung" (195). Die Grignard-Verbindung 300a kuppelte mit dem in situ hergestellten Iod-Derivat 312a zum Diin 313a (54 %). Bei der Thermolyse von 313a lagen die Ausbeuten an dem gesuchten 313b nur bei ca. 25 % (Rest Polymere). Dieser Nachteil ließ sich durch Kupplung der umgelagerten Acetylenkomponenten 300b und 312b zu 313b (45 %) umgehen.



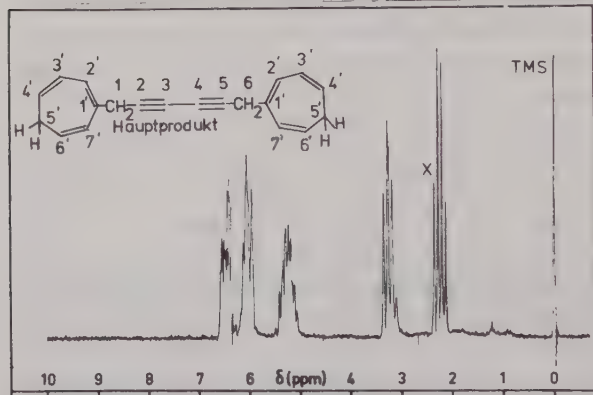
Übliche Dehydrierung von 313b (Trityltetrafluoroborat/Triethylamin) ergab das Fulvadiendiin 315. Auf eine Charakterisierung des als gelber Niederschlag anfallenden Bis-tropyliums Salzes 314 wurde verzichtet. Aus Lignoïn kristallisiert 315 als violett-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen, die bei 115°C unter Zersetzung schmelzen (18 %).

Strukturell ist 315 durch spektroskopische und analytische Daten abgesichert. Charakteristisch im IR-Spektrum ist die Acetylenbande bei 2100 cm⁻¹. Die ¹H-NMR-Spektren von 315 (Abb. 54) und des Fulvadienins 285 (Abb. 51) weisen praktisch identische Signalmuster auf. Wahrscheinlich milieubedingt (hier CCl₄/C₆D₆, [D₆]-Aceton bei 285), ist die Lage der einzelnen Signale nicht vergleichbar. Im Vergleich zu 285 ist 2'-H um



$\delta = 6.53(\text{mc}, 4'(5')\text{-H}),$
 $6.08(\text{mc}, 3'(6')\text{-H}),$
 $5.15(\text{dd}, 2'(7')\text{-H}),$
 $2.57(\text{d}, 1(6)\text{-H}),$
 $1.87(\text{mc}, 1'\text{-H}).$

$J_{1,1'} = 6.7,$
 $J_{1',2'} = 6.0,$
 $J_{2',3'} = 9.8 \text{ Hz}.$



$\delta = 6.65\text{--}6.40(\text{m}),$
 $6.25\text{--}5.95(\text{m}),$
 $5.52\text{--}5.05(\text{m}),$
 $3.42\text{--}3.05(\text{m}),$
 $2.73\text{--}2.55(\text{m}),$
 $2.45\text{--}2.10(\text{m}).$

x Verunreinigung
 durch andere
 Isomere.

Abb. 52 und 53: ^1H -NMR-Spektren von 313a und 313b (CCl_4 , 90 MHz).

0.25 ppm tieffeld, die übrigen Signale sind hochfeld verschoben.

Bei der Chromatographie an Kieselgel oder desaktiviertem Alu.oxid zersetzte sich 315 teilweise. Die – verglichen mit 285 – geringere Ausbeute an 315 ist wahrscheinlich auf die erforderliche zweimalige Chromatographie mit verschiedenen Laufmittelkombinationen zurückzuführen, bei der zunächst geringfügige Verunreinigungen an Triphenylmethan und anschließend Tritylalkohol abgetrennt wurde. Bei völligem Wasserausschluß und bei Verwendung von qualitativ einwandfreiem Trityltetrafluorborat dürfte auf die zweite Trennung verzichtbar sein.

Versuche zur partiellen Hydrierung von 313a,b und 315 konnten noch nicht durchgeführt werden.

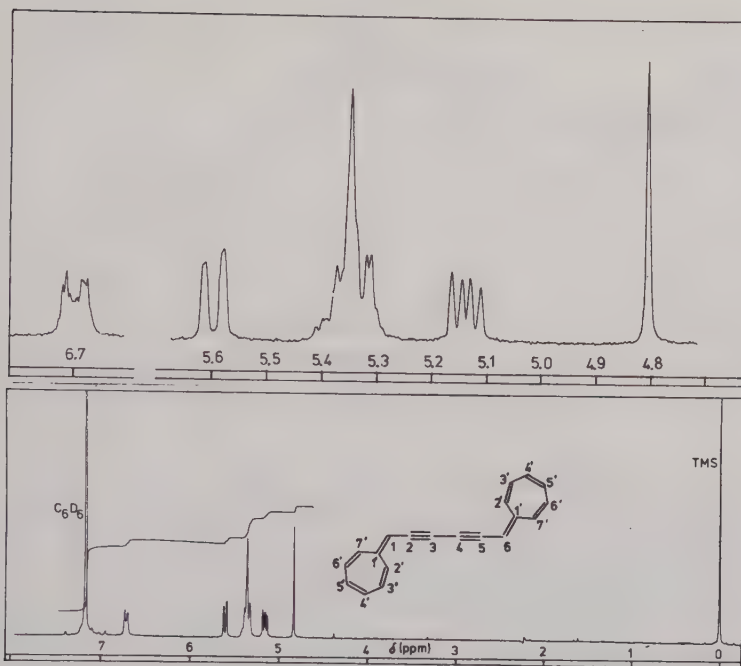


Abb. 54: ^1H -NMR-Spektrum von **315** ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ (1:1), 360 MHz)
 δ =6.69(mc, 2'-H), 5.58(br.d, 7'-H), 5.41-5.29(m, 3', 4', 5'-H), 5.14(dd, 6'-H),
 4.81(br.s, 1(6)-H).
 $J_{1,7'} \sim 1.0$ $J_{2',3'} \sim 12$ $J_{2',7'} \sim 2.5$ $J_{5',6'} = 6.5$
 $J_{4',6'} = 1.5$ $J_{6',7'} = 12.0 \text{ Hz}$

4.4. Elektronenspektren der Heptafulvalene

Wie bei anderen fulvenoiden Kohlenwasserstoffen ist die Differenz der längstwelligen Banden beim Übergang vom Grundkörper **16** zum Fulvadien **58** am größten; sie beträgt 66 nm. Nur 16 nm liegen die entsprechenden Übergänge bei **58** und **285** auseinander. Im langwelligen Absorptionsbereich des E-Fulvatriens lassen sich mehrere Banden erkennen. Im Vergleich dazu ist das Spektrum von **58** wesentlich weniger strukturiert. Bei **16** tritt nur noch eine langwellige, nicht strukturierte Bande in Erscheinung. Die strukturelle Verwandtschaft des Fulvadienins **285** zum Fulvatrien **71b** ist im UV-Spektrum nur wenig ersichtlich. Wie von Beispielen aus der Carotinoidchemie bekannt ist (196), macht sich die Dreifachbindung durch eine hypsochrome Verschiebung

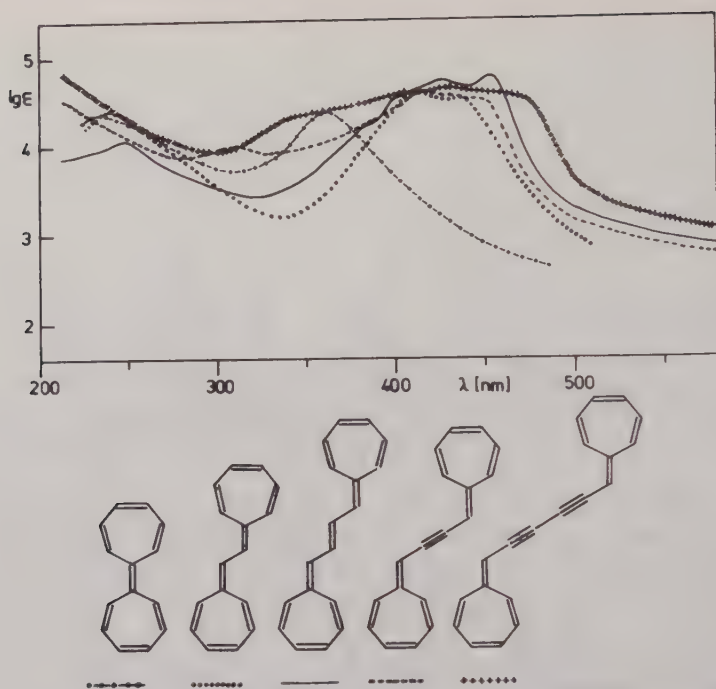


Abb. 55: UV/VIS-Spektren von 16^a (32a), 58^b (160), 71b^b, 285^b und 315^b.

^a Ethanol, ^b Cyclohexan

Tab.13: UV-Daten der Heptafulvalene (λ [nm] (ϵ), ^aEthanol, ^bCyclohexan, ^cAcetonitril).

16 : 234(24000), 362(25000)^a

58 : 242(15900), 412(28900), 438(34700)^b

71b : 248(11600), 386(sh,16100), 400(sh,32200), 427(52900), 454(55000)^b

71b : 245, 398, 424, 451^c

285 : 310(9800), 415(38500), 434(sh,35600), 450(sh,31600)^b

285 : 310, 418, 432(sh), 445(sh)^c

315 : 340(sh,21100), 400(sh,36100), 432(sh,43400), 474(sh,33100)^b

315 : 340(sh), 400(sh), 430, 470(sh)^c

des Absorptionsspektrums und geringere Extinktionskoeffizienten bemerkbar. Beim Einbau einer weiteren Dreifachbindung verschiebt sich der längstwellige Übergang bei 315 im Vergleich zu 285 um 24 nm, zugleich wird der Kurvenzug des Hauptmaximums stark verbreitert.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Heptafulvalene 71b, 285 und 315 zeigen eine negative Solvatochromie. Beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril werden die langwelligen Banden hypsochrom verschoben.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß Fulviadiene thermisch elektrocyclische Ringschlußreaktionen eingehen, die sowohl von theoretischer als auch präparativer Sicht großes Interesse beanspruchen. Anhand von Fulvatrienen und höher-vinylogenen Fulvalenen sollten die Chancen und die Periselectivität solcher Prozesse eruiert werden.

Im Vordergrund standen die Syntheseanstrengungen auf dem Wege zu solchen vinylogenen Fulvalenen. Ein einfacher Zugang zum E- und Z-Pentafulvatrien ergab sich bei Verwendung der Dibromaddukte von 1,4-Diacetoxibutadien bzw. Furan als Synthone für Fumar- und Maleindialdehyd. Klassische Varianten der Thielekondensation mit Fumaraldehyd oder dem verkappten Maleindialdehyd 96 versagten. Der Wert cyclischer Enoether für die Synthese Z-konfigurierter Pentafulvalene wurde zusätzlich durch die Darstellung des Z,Z-Pentafulvatetraens aus Oxepin/Benzoxolid belegt. Die entsprechende E,E-Verbindung 124 konnte in minimaler Ausbeute aus E,E-Mucondialdehyd hergestellt werden. Ausgehend von Cycloheptatriendialdehyd 127a wurde das sterisch fixierte Pentafulvapentaen 125a erhalten.

Bei der Thermolyse in verdünnter Lösung der für eine Elektrocyclisierung in Frage kommenden Pentafulvalene 69a, 115 und 125a konnten keine Produkte nachgewiesen werden, die auf einen solchen Ringschluß hingedeutet hätten. Konkurrierende Z/E-Isomerisierungen machen sich bei 69a und 115 störend bemerkbar. Bei 69a führte Abfangversuche verliefen ebenfalls negativ. Spekulativ bleibt die Vermutung, ob cyclische Verbindungen bei den untersuchten Pentafulvalenen in geringen Gleichgewichtskonzentrationen vorhanden sind, sich aber bislang dem Nachweis entzogen haben.

Abgesehen von Entropiefaktoren, die einen α,ω -Ringschluß bei den höhervinylogenen Fulvalenen erschweren, sind vor allem auch sterische Effekte zu berücksichtigen, die diesen Prozess beeinträchtigen. Es bleibt abzuwarten, ob die Synthese des mit einem Vierring anellierten Z-Pentafulvatriens 190 gelingt. Zumindest das Modell weist für einen Ringschluß günstige Voraussetzungen aus. Als weitere lohnende Studienobjekte kämen die sterisch fixierten Pentafulvatetraene 194 und 195 in Betracht.

Eingehender untersucht wurde das Verhalten von 69a und 69b unter den drastischen Bedingungen der Kurzzeitpyrolyse. Sowohl aus dem E- als auch aus dem Z-Pentafulvatrien bildeten sich die s- und as-Dihydröindacenderivate 169a und 169b. Eine Entscheidung zwischen den zur Diskussion gestellten Mechanismen ist nicht möglich, da es nicht gelang, Zwischenprodukte zu isolieren. Weitere Information ist von Z-fixierten oder substituierten Derivaten des Pentafulvatriens (z.B. 187 und 188) zu erwarten, die aus den entsprechenden Furanen darstellbar sein sollten.

E-Sesquifulvatrien 70b konnte, ausgehend von Quadricyclanon, auf drei verschiedenen Wegen erhalten werden. Doppelte Vinylogisierung von Quadricyclanon führte zum Aldehyd 205, dessen Thermolyse vermutlich über die tricyclischen Aldehyde 226a,b in mäßiger Ausbeute das Heptafulvenderivat 224 ergab. In Spuren konnte hierbei der wahrscheinlich aus einem Vier-, Fünf- und Sechsring aufgebaute Tricyclus 228 isoliert werden. Experimentelle Befunde veranlassen zu der Spekulation, daß 228 primär in wesentlich größeren Mengen anfällt, aber aufgrund seiner thermischen Instabilität nicht im präparativen Maßstab isolierbar ist. Interessant in diesem Zusammenhang wären Thermolysestudien bei weiteren spezifisch substituierten Allyliden-Quadricyclanen. Thielekondensation von 224 ergab 70b. Durch doppelte Vinylogisierung des Ketons 222 erhielt man die tricyclischen Aldehyde 226a,b. Die entsprechenden Fulvene 207a,b ließen sich thermisch oder photochemisch in 70b umwandeln. Die Thermolyse von 230 führte ebenfalls zu 70b. Nicht realisierbar war die photochemische Isomerisierung des Fulvens 237 zu 70b.

Mehrere Versuche zur Synthese des Z-Sesquifulvatriens 70a oder des Z-fixierten Sesquifulvatriens 263 brachten keinen Erfolg. Bei der Bestrahlung von 70b trat nur minimale E/Z-Isomerisierung ein. Die Darstellung von Sesquifulvadienin 211 scheiterte daran, daß die Thermolyse von 208 und 250 ausschließlich zu Polymeren führte. Ebenso mißlang die Dehydrierung des Propinalderivats 253 zu 212. Weder der Z-fixierte Aldehyd 258, noch das entsprechende Fulven 261 lieferte bei der Thermolyse definierte Produkte. Photochemisch konnten die Norbornadienderivate 259 und 262 nicht in das Sesquifulvenderivat 260 bzw. das sterisch fixierte Sesquifulvatrien 263 überführt werden.

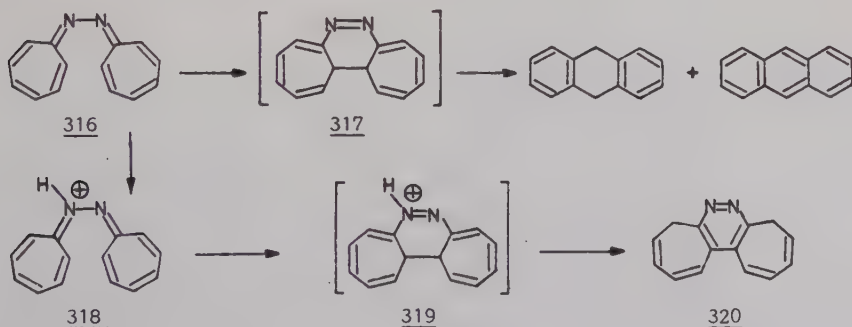
Bei der Pyrolyse von 70b in der Gasphase isolierte man Azulen und Benzol. Als Zwischenprodukte werden die Dihydroazulene 243 oder 244 vorgeschlagen. Dieselben Produkte entstanden aus 207a,b und 230. Plausibel ist, daß hierbei 70b als Primärprodukt auftritt. Kurzzeitpyrolysen von 250 und 261 scheiterten, da sich beide Proben nicht verdampfen ließen.

Das abschließende Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese des E- und Z-Heptafulvatriens. 71b konnte über das durch reduktive Dimerisierung von Cycloheptatrienacetaldehyd gewonnene d,l/meso-Diol-Gemisch 286a,b erhalten werden. Vergeblich blieben Bemühungen, das Z-Isomere 71a zu isolieren, das als Nebenprodukt angefallen sein sollte. Dieselbe Reaktionssequenz, ausgehend von reinem meso-Diol 286a, sollte zu 71a führen. Es bleibt abzuwarten, ob es gelingt, die meso-Form aus dem Diolgemisch abzutrennen. Ebenfalls noch zu klären ist, ob der vorgeschlagene Weg über eine selektive Monotosylierung (she. Fußnote S. 96) 71a zugänglich macht.

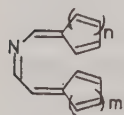
Heptafulvadienin 285 und Heptafulvadiendiin 315 wurden durch Dehydrierung der Acetylderivate 287 und 313b erhalten. Problematisch und nach bisherigen Befunden nicht praktikabel erwies sich die Lindlar-Hydrierung von 285 und 287. Auch hier bedarf es weiterer Untersuchungen, ob das Z-Heptafulvatriengerüst über andere Synthesewege (she. S. 104) erreicht werden kann.

Aufgrund der thermischen Labilität von 71b konnte keine Kurzzeitpyrolyse durchgeführt werden.

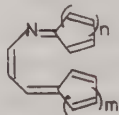
Die Studien am Z-Pentafulvatrien 69a deuten darauf hin, daß die α,ω -Cyclisierung, wenn überhaupt, wesentlich ungünstigere Chancen hat als bei Fulvadienen, bzw. zu einem Gleichgewicht führt, das stark auf der Seite des Ausgangsprodukts liegt. Ein neuer Aspekt in diesem Zusammenhang ergibt sich aus dem von A.BECK (199) vor kurzem verifizierten Ringschluß des Troponazins 316 zu 320. Die Thermolyse von 316 in Lösung führt ausschließlich zu Polymeren. Bei der Gasphasenpyrolyse wurde Dihydroanthracen und Anthracen isoliert (118). Als plausibles Zwischenprodukt kann 317 angenommen werden. Das protonierte Azin 318 cyclisiert bei Raumtemperatur glatt zu 320.



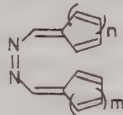
Ähnliches Verhalten könnte von den Monoaza- und Diazafulvatrienen des Typs 321, 322, 323 und 324 erhofft werden. Die Synthese und die Untersuchung des thermischen Verhaltens dieser Heterofulvalene sind geplant.



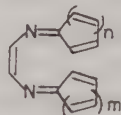
321



322



323



324

$m, n = 1, 2$

6. EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung:

Fulvene und Fulvalene sind wenig stabil gegen Sauerstoff und Wärme. Daher werden ganz allgemein alle Arbeiten mit dieser Verbindungsklasse unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. Ebenso sollten diese Substanzen unter inerten Gasen bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden. Bei den meisten hier aufgeführten Vorschriften wird diese Regel als bekannt vorausgesetzt und daher nicht besonders betont. Reine Proben sind meist viel beständiger als Rohprodukte.

Als Adsorbentien für die Chromatographie wurden verwendet:

Säulenchromatographie: Kieselgel Woelm 0.05–0.20 mm, Kieselgel Machery & Nagel 0.063–0.20 mm, Aluminiumoxid Woelm 200 (basisch).

PSC und analyt. DC: Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄, Aluminiumoxid Merck 150 PF₂₅₄ (Typ T) und 60 PF₂₅₄ (Typ E).

Die Lage der chromatographierten Substanzen wurde, soweit sie nicht durch ihre Eigenfarbe erkennbar waren, durch Löschen der UV-Fluoreszenz bei 254 nm, durch Eigenfluoreszenz bei 350 nm oder durch Reaktion mit Iod in einer Iodatmosphäre sichtbar gemacht.

Die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums und des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg durchgeführt.

Frau H. Bähr und Herrn O. Windisch danke ich für ihre Sorgfalt.

Folgende Geräte wurden benutzt:

1. NMR-Spektroskopie:

¹ H-NMR:	60 MHz	Varian	EM 360
	90 MHz	Varian	EM 390
	250 MHz	Bruker	WM 250
	270 MHz	Bruker	WH 270
	360 MHz	Bruker	HX 360
	500 MHz	Bruker	WM 500
¹³ C-NMR:	25.2 MHz	Varian	XL 100
	45.3 MHz	Bruker	HX 180
	62.8 MHz	Bruker	WH 250
	90.5 MHz	Bruker	HX 360

Herrn F. Reinbold und Frau J. Bittel danke ich für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren. Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy-AG, Basel, bin ich für die Aufnahme und Interpretation von 360-MHz-¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. D. Hunkler für die Auf-

nahme und Interpretation zahlreicher Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren.

2. UV-Spektren: Spektralphotometer Zeiss DMR 21.

Für die Aufnahme von Spektren danke ich Frau R. Wolf.

3. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457 Grating Infrared Spektrometer.

Alle Spektren wurden von Frau K. Lay aufgenommen, der an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

4. Massenspektren: Varian MAT CH-4

Varian SM1-B.

Herrn Dr. J. Wörth danke ich für die Anfertigung der Massenspektren und Anleitungen zu ihrer Interpretation.

5. Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (HPLC):

Pumpe: Waters 6000 A; Injektionssystem: Waters U6K; analyt. Säulen: Waters μ -Bondapak C₁₈ (reverse phase) und Waters μ -Porasil (Kieselgel); Detektor: UV-Spektrometer Perkin-Elmer LC-55-S.

Herrn M. Stark und E. Teufel danke ich für ihre Hilfsbereitschaft.

6. Schmelzpunkte: Büchi Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Flawil/Schweiz).

Die Schmelzpunkte empfindlicher Substanzen wurden in abgeschmolzener Kapillare unter Schutzgas bestimmt.

7. Gaschromatographie: Perkin-Elmer F 22.

Herrn G. Fehrenbach danke ich für analytische Chromatogramme und photographische Arbeiten.

8. Tauchlampen für Belichtungen: Hanau Typ 2346 (28 W), Hanau Q 81 (80 W), Hanau TQ 150 (150 W), Hanovia G 679 A (450 W).

Den Herren M. Froom und E. Wehrle schulde ich Dank für die Bereitstellung von gereinigten Lösungsmitteln.

Für ihr großes Entgegenkommen bei der Durchführung von Gasphasenpyrolysen danke ich Frau Dr. G. M. McMullen recht herzlich.

Nicht zuletzt bin ich Herrn cand. chem. T. Netscher für die tatkräftige Unterstützung bei der Synthese mehrerer Substanzen zu großem Dank verpflichtet. Im Rahmen eines Wahlpraktikums isolierte er als erster u.a. 69b, 115, 124 und 207a,b.

8,9,10,11-Dibenzo-3,5-dimethoxy-4-oxa-tricyclo[5.2.2.0^{2,7}]undecan (95)

17.8 g (100.0 mmol) Anthracen und 26.4 g (200.0 mmol) 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (200) werden unter Stickstoff 2 d lang unter schwachem Rückfluß (ca. 180–200°C) erhitzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren des braun-schwarzen Rohprodukts aus Aceton erhält man 24.5 g (80 %) des Addukts 95 in Form farbloser, langer Nadeln, die bei 172°C schmelzen.

IR: 3040, 2990, 2945, 2890, 2820, 1465, 1455, 1435, 1360, 1320, 1230, 1205, 1180, 1105, 1080, 1050, 1010, 965, 915, 745, 580 cm⁻¹.

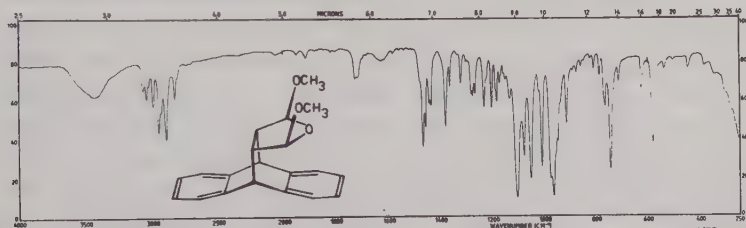
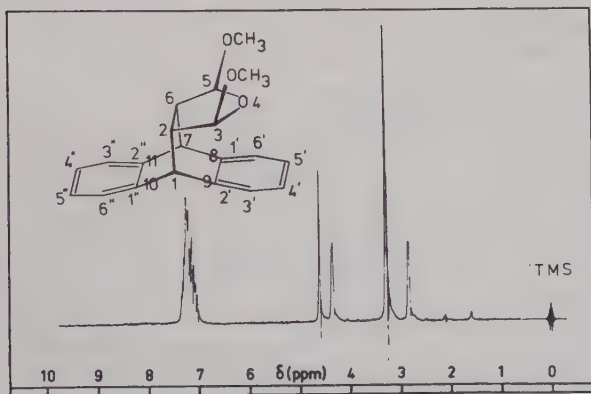


Abb. 56: IR-Spektrum von 95 (in KBr).



δ = 7.45–7.00(m, 3'(6')),
 4'(5'), 3''(6''), 4''(5'')-H),
 4.64(s, 3(5)-H),
 4.39(br. s, 1(7)-H),
 3.31(s, OCH₃),
 2.86(br. s, 2(6)-H).

$J_{1,2} \sim 1.5$ Hz.

Abb. 57: ¹H-NMR-Spektrum von 95 (CDCl₃, 90 MHz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ = 142.8(s, C-10(11)), 140.2(s, C-8(9)), 126.3, 126.1(d, d, C-4'(5'), 4''(5''))^x, 124.7, 123.7(d, d, C-3'(6'), 3''(6''))^x, 109.7(d, C-3(5)), 55.2(q, OCH₃), 52.1(d, C-2(6)), 46.6(d, C-1(7)). ^x vertauschbar

C₂₀H₂₀O₃ (308.4)

Ber. C 77.90 H 6.54

Gef. 78.11 6.36

9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbaldehyd (96)

30.8 g (0.1 mol) des Acetals 95 werden in 100 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und mit soviel heißem Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung eintritt. Anschließend erhitzt man 45 min unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen an der Ölpumpe (70°C, 10⁻¹ Torr) erhält man 29.0 g schaumiges, gelbes Produkt. Es handelt sich nicht um den Dialdehyd, sondern wahrscheinlich um dessen Kondensationsprodukte. Sublimation ergibt neben 8.0 g teerartigem Rückstand 18.5 g gelbstichigen, kristallinen Aldehyd, der noch nach Maleindialdehyd riecht und mit ca. 15 - 20 % Anthracen verunreinigt ist. (Anthracen konnte chromatographisch nicht abgetrennt werden.) Zur Entfernung des Anthracens löst man das Sublimat in 800 ml Benzol und bestrahlt, bis das Anthracen UV-spektroskopisch nur noch geringfügig nachweisbar ist. (Hanovia-450 Watt-Hochdruckbrenner, Wertheimer-UVW-55-Filter, $\lambda = 310 - 410$ nm.) Während der Bestrahlung wird das ausfallende Anthracendimere öfters abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol erhält man 12.8 g (49 %) des Dialdehyds in Form schwach gelber, feiner Nadeln, die bei 180 - 183°C schmelzen.

IR(KBr): 3060, 3040, 3020, 2820, 2720, 1725, 1710, 1465, 1455, 1390, 1260, 1190, 1175, 1000, 1055, 760, 745, 625, 600, 555 cm⁻¹.

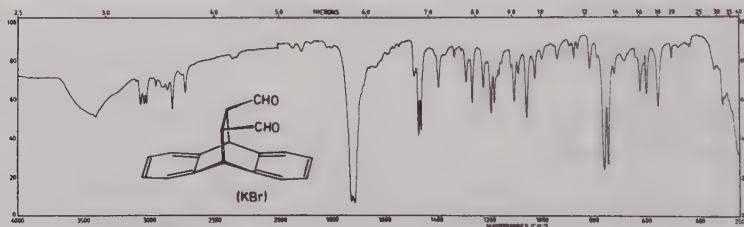
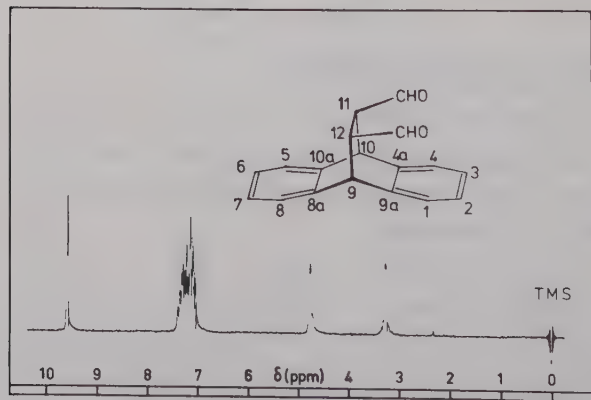


Abb. 58: IR-Spektrum von 96.



$\delta = 9.62$ (s, CHO),
 7.0-7.5(m, 1(4),
 2(3), 5(8), 6(7)-H),
 4.80(br. s, 9(10)-H),
 3.30(br. s, 11(12)-H).

$J_{9,12} = 1.5$ Hz.

Abb. 59: ¹H-NMR-Spektrum von 96 (CDCl₃, 90 MHz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25 MHz): δ =199.5(d,CHO), 141.9(s,C-8a(10a)), 140.2(s,C-4a(9a)), 126.8(d,C-6(7))^x, 126.6(d,C-2(3))^x, 124.5(d,C-1(4))^{xx}, 123.7(d,C-5(8))^{xx}, 52.8(d,C-11(12)), 44.6(d,C-9(10)).
x, xx vertauschbar

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (262.3)

Ber. C 82.42 H 5.38

Gef. C 82.38 H 5.16

1,4-Diacetoxi-1,4-dibrom-2-buten (99a) und 1,4-Diacetoxi-3,4-dibrom-1-buten (99b)

Zu einer Lsg. von 3.0 g (17.6 mmol) E,E-Diacetoxibutadien (77) in 30 ml wasserfr. Methylchlorid werden bei -60°C unter Rühren und Schutzgas 2.8 g (17.6 mmol) Brom zugetropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und Chromatographie an Kieselgel (20/4cm, Methylchlorid) erhält man 5.3 g (91 %, Rest Polymere) des Isomerengemisches 99a,b als farbloses, zersetzliches Öl. Im DC konnte das Gemisch nicht weiter aufgetrennt werden. Auf eine EA mußte verzichtet werden.

IR(Film): 3100,3000,1770,1665,1430,1370,1195,1135,1105,1030,945,905,880,785 cm^{-1} .

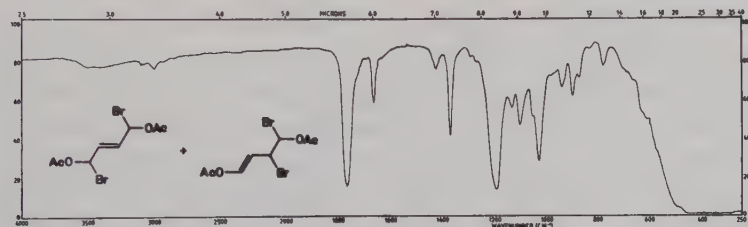


Abb. 60: IR-Spektrum von 99a,b.

^1H -NMR: s. Abb. 1, S. 18.

Cyclopentadienylmagnesiumbromid (208)

Dieses Reagenz wird bei mehreren Synthesen benötigt. Der hier beschriebene Ansatz wird entsprechend der in den betreffenden Vorschriften angegebenen Mengen variiert.

700 mg (29.0 mmol) Magnesiumspäne werden in 20 ml wasserfreiem Ether mit einigen Körnchen Iod angeätzt. Danach tropft man unter Schutzgas die Lösung von 2.7 g (25.0 mmol) Ethylbromid (über CaCl_2 getrocknet) in 10 ml Ether langsam zu, so daß das Gemisch leicht siedet (Schutzgas). Nach ca. 15 min fügt man 2.0 g (30.3 mmol) frisch

destilliertes Cyclopentadien zu. Unter Schutzgasatmosphäre (Verwendung eines Quecksilber-Sperrventils, das auf den Rückflußkühler gesetzt wird) kocht man ca. 12 h unter schwachem Rückfluß. Das teilweise kristallin abgeschiedene Cyclopentadienylmagnesiumbromid wird durch Zugabe von 50 ml wasserfreiem THF (Vorsicht, starke Wärmeentwicklung) in Lösung gebracht und nach Abdekantieren von überschüss. Magnesium in dieser Form für weitere Synthesen eingesetzt.

(E)-1,4-Di(cyclopenta-2,4-dienyliden)-but-2-en (69b, E-Pentafulvatrien)*

Zu einer Lösung von 5.3 g (16.0 mmol) des Isomerengemisches 99a,b in 150 ml wasserfreiem THF tropft man unter Rühren und Schutzgas bei -40 bis -50°C (Aceton-Trockeneis-Kühlung) eine Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (aus 1.5 g (68 mmol) Magnesium, 6.0 g (55 mmol) Ethylbromid und 4.5 g (68 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien) innerhalb von ca. 10 min zu. Nach langsamem Erwärmen auf ca. -20°C (innerhalb von ca. 15 min) gießt man auf 300 ml kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung. Die THF-Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Zu dem über Natriumsulfat getrockneten Extrakt gibt man 5 ml Triethylamin. Beim Einengen i. Vak. erfolgt bereits Eliminierung unter starker Rotfärbung der Lösung. Der teilweise kristalline Rückstand wird an bas. Aluminiumoxid (30/4 cm, Akt.3) mit Petrolether (30/50) chromatographiert. Die rote Zone wird eluiert, der Rückstand aus wenig Lignoïn (100) umkristallisiert. Bei -60°C fallen 0.8 g des Fulvalens als metallisch glänzende, dunkelrotbraune, im Durchlicht rotbraune Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man weitere 0.15 g des Produkts. Gesamterbeute: 30 %. Schmp.: 121-125°C, bei schnellem Aufheizen unter Argon in einer abgeschmolzenen Kapillare.

Zu Beginn der Chromatographie beobachtet man eine weitere, langsamer laufende, schwach rot gefärbte Zone, deren Farbindensität zusehends abnimmt und sich nicht mehr eluieren läßt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein Fulven des Typs 107.

UV: she. Abb. 12, S. 36 und Tab. 7, S. 37.

IR(KBr): 3100,3060,3010,1615,1600,1470,1385,1330,1080,980,890,760,620 cm⁻¹.

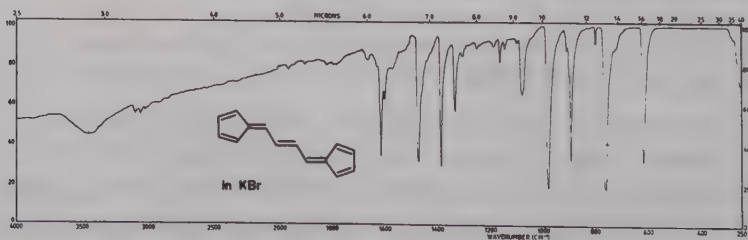


Abb. 61: IR-Spektrum von 69b.

* Zur E/Z-Nomenklatur she. Lit. (209).

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 4, S. 22.

$^{13}\text{C-NMR}$: she. Tab. 3, S. 23.

MS(70 eV, Probertemperatur: 45°C): $m/e = 181(\text{M}^+ + 1, 15\%), 180(\text{M}^+, 100), 179(84), 178(86), 177(14), 176(14), 166(9), 165(65), 164(4), 163(3), 153(17), 152(30), 151(12), 150(5), 139(6), 115(36)$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.2)

Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.26 H 6.43.

2,5-Dicyclopentadienyl-2,5-dihydrofuran (Isomerengemisch) (105)

Zu einer Lösung von 0.68 g (10.0 mmol) Furan in 20 ml wasserfreiem THF gibt man unter Rühren (Schutzgas) bei -50°C innerhalb von 1 min 1.6 g (10.0 mmol) Brom. Bei -40 bis -50°C tropft man sofort anschließend zu der schwach roten Lösung unter intensivem Rühren eine Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (aus 700 mg (29.0 mmol) Magnesium, 2.7 g (25.0 mmol) Ethylbromid und 2.0 g (30.3 mmol) Cyclopentadien). Man erwärmt vorsichtig mit dem Föhn auf 0°C (innerhalb von ca. 10 min), gießt das Gemisch auf 200 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung, extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether, trocknet rasch über Na-Sulfat und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die anfänglich gelbe Lösung wird intensiv rot. Laut DC handelt es sich bei der roten Komponente um das Z-Pentafulvatrien. Später wird der ölige Rückstand braun-schwarz, der an der Luft - bei einigen Ansätzen bereits beim Einrotieren - spontan verrußen kann. PSC (Kieselgel, Methylenchlorid/Petrolether (30/50) = 1:1, $R_F = 0.65$) unter Argon ergibt 450 mg (23 %) 105 als gelb gefärbtes Öl. Bei $R_F = 0.55$ und 0.9 befinden sich in geringer Menge weitere Produkte, die nicht näher untersucht wurden. An der Startzone verbleiben beträchtliche Mengen an schwarzen Verharzungsprodukten. Im gereinigten Zustand ist 105 relativ stabil. Die Zersetzung des Rohprodukts durch Verunreinigungen (möglicherweise Magnesium-Salze) beeinträchtigt die Ausbeute wesentlich. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich um ein komplexes Isomerengemisch (12 Strukturisomere sind denkbar), das dünnschichtchromatographisch nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Auf eine C/H-Analyse wurde verzichtet.

IR(Film): 3110, 3090, 2880, 2850, 1365, 1340, 1250, 1215, 1180, 1055, 950, 890, 860, 825, 775, 745, 720, 680 cm^{-1} .

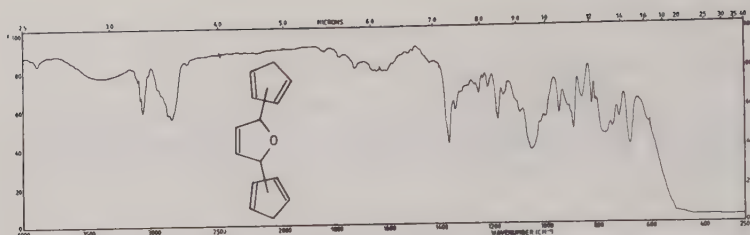


Abb. 62: IR-Spektrum von 105.

¹H-NMR: s. Abb. 2, S. 19.

MS(70 eV, Proben temperatur: 20°C): m/e = 199(M⁺+1, 1.9 %), 198(M⁺, 61), 160(12), 159(25), 141(9), 139(6), 133(22), 132(17), 131(17), 128(41), 121(13), 119(100), 117(53), 115(40).

(Z)-1,4-Di(cyclopenta-2,4-dienyliden)-but-2-ën (69a, Z-Pentafulvatrien)

Zu einer Lösung von 6.8 g (0.1 mol) Furan in 200 ml wasserfreiem THF tropft man unter Rühren (Schutzgas) bei - 50°C (Aceton/Trockeneis-Kühlung) innerhalb von 3 min 16.0 g (0.1 mol) Brom. Sofort anschließend tropft man zu der leicht rot gefärbten Lösung unter kräftigem Rühren bei - 40 bis - 50°C eine Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (aus 4.8 g (0.2 mol) Magnesium, 22.0 g (0.2 mol) Ethylbromid und 16.0 g (0.24 mol) Cyclopentadien). Innerhalb von 15 min läßt man die Temperatur auf - 10°C (leichtes Erwärmen mit dem Föhn) kommen und gießt das Reaktionsgemisch auf 1 l kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit 200 ml Benzol extrahiert. Man trocknet das Extrakt rasch über Na-Sulfat, wobei sich die Lösung kräftig rot färbt. Die Dehydratisierung wird möglicherweise durch basische Verunreinigungen im Trocknungsmittel verursacht. Man filtriert vom Na-Sulfat ab, versetzt die Lösung mit 1.0 ml Triethylamin und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der teilweise kristalline, braun-rot gefärbte Rückstand wird an einer Kühlmantelsäule (bas. Aluminiumoxid, Akt. III, 40/4 cm) bei - 5°C chromatographiert. Zunächst eluiert man mit Petroleumäther(30/50), bis die rote Zone am Säulenende angelangt ist. Danach eluiert man mit Ether/Petroleumäther(30/50) = 1:2, 1:1 und 2:1 (jeweils ca. 500 ml), bis die Proben nach Abziehen des Lösungsmittels nicht mehr kristallisieren. Die vereinigten kristallinen Fraktionen werden in heißem Ligroin(100) aufgenommen und bei - 60°C der Kristallisation überlassen. Man erhält 3.5-4.5 g (20-25 %) des Fulvalens als feinkristallines,

braunrotes Pulver, das sich bei -60°C unter Argon mehrere Monate lang aufbewahren läßt. Für die EA wurde das Produkt noch zweimal aus Ligroin(100) umkristallisiert. Schmp.: $100-105^{\circ}\text{C}$ (Zers.), bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon. Dem HPL-Chromatogramm (Kieselgel, Cyclohexan/Benzol(97:3)) entnimmt man, daß die Probe ca. 3 % E-Isomeres 69b enthält.

IR(KBr): 3100,3060,2920,1605,1580,1470,1425,1360,1195,1075,980,915,900,810, 765,620,460 cm^{-1} .

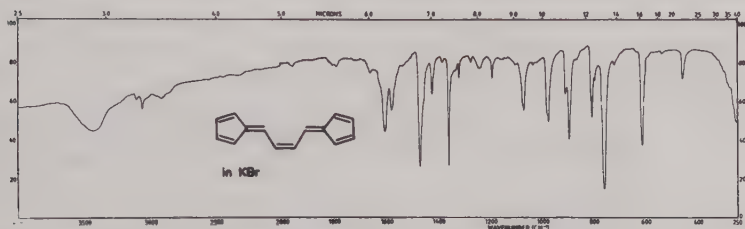


Abb. 63: IR-Spektrum von 69a.

UV: she. Abb. 12, S. 36 und Tab. 7, S. 37.

^1H -NMR: she. Abb. 3, S. 22.

^{13}C -NMR: she. Tab. 3, S. 23.

MS(70 eV, Probertemperatur: 55°C): $m/e=181(\text{M}^++1, 14\%), 180(\text{M}^+, 100), 179(85), 178(83)$ $177(13), 176(15), 166(10), 165(70), 164(4), 163(4), 153(22), 152(38), 151(14), 150(5), 139(7), 115(30)$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.2)	Ber. C 93.29	H 6.71
	Gef. C 93.45	H 6.57

(E)-1,4-Di(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-but-2-en-2'',2''',3'',3'''-tetracarbonsäuremethylester (110a,b, syn/anti-Gemisch)

500 mg (2.78 mmol) 69b werden in 10.0 g (70.5 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester unter leichtem Erwärmen gelöst und 3 d bei Raumtemperatur gehalten. Aus der fast farblosen Lösung fällt man durch Zugabe von 30 ml kaltem Methanol 1.1 g des Bisadduktes als feinen, weißen Niederschlag aus. Es gelang nicht, das Produkt aus den üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Chloroform, Methylchlorid Benzol, Essigester, Methanol, Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff) umzukristallisieren. Zwei-

maliges Umfällen aus einer Lösung in Chloroform durch Zugabe von Methanol ergibt 950 mg (74 %) des Bisadduktes 110a,b als farbloses, mikrokristallines Pulver, das bei 226 – 227°C (Zers.) schmilzt.

Das ^{13}C -Spektrum – die Signale von C-2'(2'') und C-3'(3'') treten doppelt auf – spricht für ein syn/anti-Gemisch im ungefähren Verhältnis 1:1. Durch HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) lassen sich die beiden Formen nicht trennen.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 256(sh, 2300), 268(4150), 278(5700), 291 nm(4600).

IR(KBr): 2950, 2725, 1710, 1615, 1435, 1360, 1330, 1275, 1220, 1170, 1100, 1040, 970, 815, 765, 750, 740 cm^{-1} .

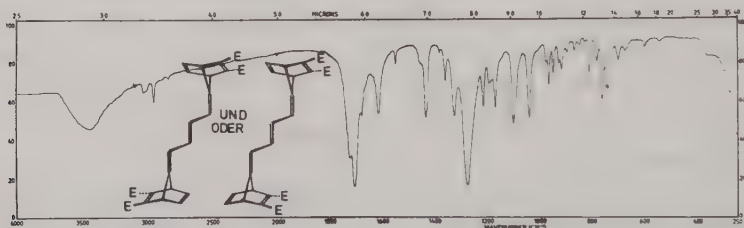


Abb. 64: IR-Spektrum von 110a,b.

^1H -NMR: she. Abb. 6, S. 25.

^{13}C -NMR: she. Tab. 5, S. 26.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5)

Ber. C 67.23 H 5.21

Gef. C 65.79 H 5.04

Der zu niedrige C-Wert resultiert möglicherweise aus eingeschlossenem Lösungsmittel (bedingt durch die rasche Fällung des Produkts), das sich im Ölpumpenvakuum nicht mehr entfernen ließ.

(Z)-1,4-Di(bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-but-2-en-2',2'',3',3''-tetracarbonsäuremethylester (109a,b, syn/anti-Gemisch)

500 mg (2.78 mmol) 69a werden unter leichtem Erwärmen in 10.0 g (70.5 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gelöst und bei Raumtemperatur unter Argon stehen gelassen. Nach 3 d ist die Lösung nahezu farblos. Überschüss. ADM wird bei Raumtemperatur (10^{-5} Torr) entfernt. PSC des leicht braunen Rückstands (Kieselgel, Benzol/Essigester = 4:1) ergibt nach Eluieren der Zone bei $R_f = 0.6$ 950 mg feinkristallines, weißes Bisaddukt. Ebenso wie bei 110a,b konnte das Produkt nur durch

Umfällen aus Chloroform mit Methanol gereinigt werden, wobei es als mikrokristallines Pulver anfällt, das bei 195–200°C (Zers.) schmilzt. Ausbeute nach zweimaligem Umfällen : 850 mg (66 %). Laut ^1H -NMR-Spektrum ist das Produkt geringfügig mit 110a,b verunreinigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man, wahrscheinlich bedingt durch die zu geringe Auflösung, keine Hinweise dafür, daß ein syn/anti-Gemisch vorliegt. Auch im HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) verhält sich die Probe einheitlich.

Weitere Produkte, abgesehen von polymerem Material an der Startzone, die auf Abfallprodukte von Cyclisierungsprodukten von 69a schließen lassen würden, können nicht nachgewiesen werden.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 257(\text{sh}, 2300), 269(3800), 279(4800), 292\text{nm}(3500)$.

IR(KBr): 2950, 1745, 1710, 1620, 1435, 1315, 1280, 1255, 1220, 1195, 1170, 1100, 1040, 780, 760, 740, 730 cm^{-1} .

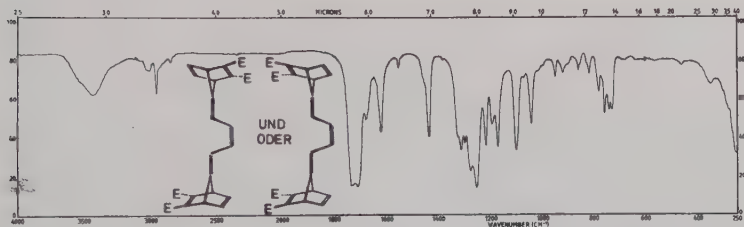


Abb. 65: IR-Spektrum von 109a,b.

^1H -NMR: s. Abb. 5 und Tab. 4, S. 25.

^{13}C -NMR: s. Tab. 5, S. 26.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (464.5)

Ber. C 67.23 H 5.21

Gef. C 65.12 H 5.12

Der zu niedrige C-Wert resultiert möglicherweise aus eingeschlossenem Lösungsmittel.

(Z,Z)-1,6-Di(cyclo-2,4-dienyliden)-hexa-2,4-dien (115, Z,Z-Pentafulvatetraen)

Zu einer Lösung von 1.5 g (16.0 mmol) Oxepin/Benzoloxid(91c) in 50 ml wasserfr. THF gibt man bei -50 bis -60°C (unter Schutzgas) langsam 2.55 g (16.0 mmol) Brom. Anschließend tropft man unter starkem Rühren bei dieser Temperatur eine Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (aus 0.95 g (39.0 mmol) Magnesium, 4.6 g (42.0 mmol) Ethylbromid und 3.0 g (53.0 mmol) Cyclopentadien) innerhalb von 10 min zu. Man erwärmt (innerhalb von ca. 15 min) auf -10°C , gießt auf 100 ml kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung, trennt die org. Phase ab und extrahiert noch zweimal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten, über Magnesiumsulfat getrockneten Phasen werden bei 0°C mit 0.5 ml Triethylamin versetzt (sofort einsetzende Rotfärbung) und i. Vak. bei dieser Temperatur eingeeengt. Der teilweise kristalline Rückstand wird in möglichst wenig Ether aufgenommen und möglichst rasch auf einer Kühlmantelsäule (bas. Aluminiumoxid, Akt. III, 40/4 cm) bei -10°C mit Petrolether(30/50) als Laufmittel chromatographiert. Die braun-rote Zone wird unter Schutzgas und Ausschluß von Licht aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus ca. 20 ml Ligroin(100)/Ether = 3:1 um. Bei -60°C erhält man 230 mg (7 %) metallisch glänzende, rot-braune Kristalle von unregelmäßiger Form. Diese Probe enthält laut HPLC (Kieselgel, Cyclohexan) ca. 3 % E,Z- und 7.3 % E,E-Isomeres. Vermutlich tritt unter den Herstellungs- oder Aufarbeitungsbedingungen teilweise Isomerisierung ein. Schmelzverhalten: bei schnellem Aufheizen ab ca. 155°C spontane Zers. ohne Schmelzen. Beim Eintauchen bei 160°C schmilzt die Substanz.

UV: she. Abb.12, S. 36 und Tab. 7, S. 37.

IR(KBr): 3110,3060,1600,1460,1355,1240,1080,1070,980,910,895,795,760,620,470 cm^{-1} .

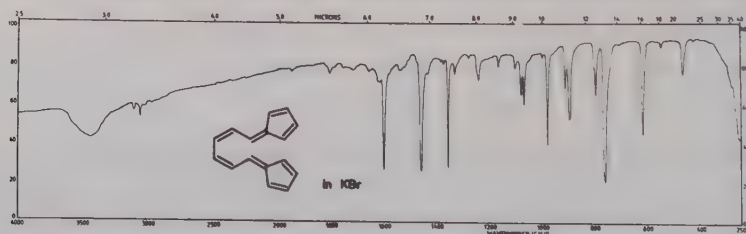


Abb. 66: IR-Spektrum von 115.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 8, S. 31 und Tab. 6, S. 30.

MS(70 eV, Probertemperatur: 85°C): $m/e = 207(M^+ + 1, 14 \%)$, 206(M^+ , 90), 205(100), 204(34), 203(72), 202(55), 192(14), 191(95), 190(95), 189(72), 180(7), 179(34), 178(57), 177(13), 176(14), 166(17), 165(72), 164(7), 163(5), 153(10), 152(24), 151(10), 141(12), 139(14), 129(9), 128(29), 127(14), 126(7), 115(47), 103(7), 102(17), 101(17), 91(17), 89(34).

$C_{16}H_{14}$ (206.3)

Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.96 H 6.62

2,7-Dicyclopentadienyl-2,7-dihydrooxepin (114)

Siehe hierzu unter "(Z,Z)-1,6-Dicyclopentadienyliden-hexa-2,4-dien (voranstehende Vorschrift).

Vor der Eliminierungsreaktion mit Triethylamin wird ein Teil des Extrakts entnommen und über Kieselgel filtriert (5/3 cm, Methylenchlorid). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der stark zersetzliche Rückstand durch PSC unter Argon gereinigt (Kieselgel, Petrolether(30/50):Ether = 1:1, $R_F = 0.6 - 0.7$). Man isoliert 114 in einer Ausbeute von 6 % als gelbes, instabiles Öl. Bei der Behandlung mit Triethylamin entsteht 115 als einziges nachweisbares Produkt (DC-Nachweis).

IR(Film): 3070, 3020, 2960, 2900, 1640, 1585, 1420, 1370, 1320, 1210, 1095, 950, 895, 810, 785, 765, 680 cm^{-1} .

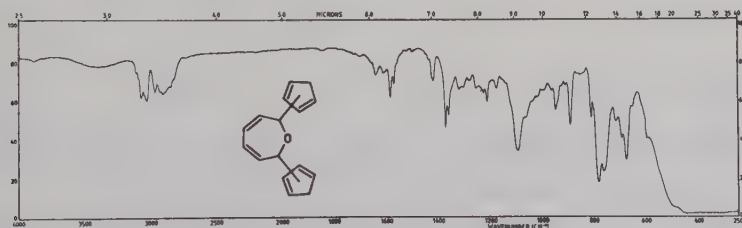


Abb. 67: IR-Spektrum von 114.

1H -NMR: siehe Abb. 7, S. 28.

MS(70 eV, Probertemperatur: 20°C): $m/e = 225(M^+ + 1, 10 \%)$, 224(M^+ , 64), 196(9), 195(22), 167(7), 165(7), 159(18), 158(21), 157(9), 146(5), 145(12), 144(5), 141(12), 132(44), 131(50), 130(33), 129(61), 128(35), 119(58), 117(61), 116(32), 115(46), 93(100).

(E,E)-1,6-Di(cyclopenta-2,4-dienyliden)-hexa-2,4-dien (124, E,E-Pentafulvatetraen)

Zu 730 mg (7.8 mmol) (E,E)-Mucondialdehyd (95) in 50 ml wasserfr. THF wird bei ca. -50°C (Aceton/Trockeneis-Kühlung) unter Schutzgas und intensivem Rühren eine Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid getropft. (Das Grignard-Reagenz wird aus 300 mg (12.3 mmol) Magnesium, 1.3 g (12.1 mmol) Ethylbromid und 1.0 g (15.2 mmol) Cyclopentadien hergestellt.) Nach langsamem Erwärmen auf ca. 15°C (innerhalb von ca. 30 min) gießt man das Gemisch auf 200 ml kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether und trocknet das Extrakt über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 20 ml wasserfreiem Ethanol aufgenommen und bei -30°C (unter Stickstoff) langsam in eine gut gerührte Lösung von 100 mg Natrium in 30 ml Ethanol gegossen. Bei langsamem Erwärmen beginnt sich das Gemisch bei ca. -20°C dunkelrot zu färben. Man erwärmt rasch auf 10°C , schüttet auf 200 ml kalte, gesättigte Kochsalz-Lösung und extrahiert zweimal mit je 100 ml Ether. Das Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeeengt, der kristalline Rückstand in wenig Ether aufgenommen und säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid bas., Akt. III, 40/4 cm). Die braune Zone wird mit Petrolether (30/50) eluiert. Der Rückstand wird aus 30 ml Ether/Ligroin(100) = 5:1 umkristallisiert. Bei -20°C scheiden sich 33 mg des Fulvalens als gut ausgebildete, metallisch glänzende, im Durchlicht rotbraune, transparente Nadeln ab. Aus der Mutterlauge isoliert man weitere 11 mg des Produkts. Gesamtausbeute: 44 mg (2.8 %). Schmp.: in abgeschmolzener Kapillare unter Argon bei schnellem Aufheizen ab ca. $160 - 165^{\circ}\text{C}$ spontane Zersetzung ohne erkennbaren Schmelzvorgang. Bei 170°C eingetaucht schmilzt die Substanz.

UV: she. Abb. 12, S. 36 und Tab. 7, S. 37.

IR(KBr): 3100, 3050, 3010, 1610, 1460, 1370, 1320, 1080, 1000, 980, 890, 760, 620 cm^{-1} .

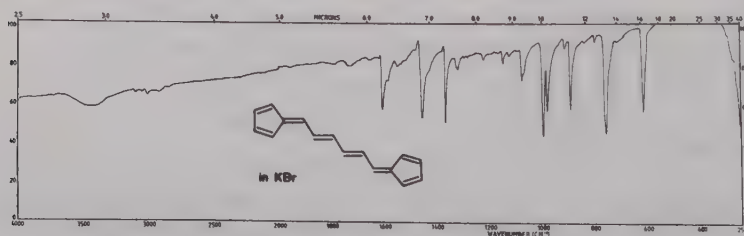


Abb. 68: IR-Spektrum von 124.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 9, S. 31 und Tab. 6, S. 30.

MS(70 eV, Probertemperatur: 80°C): $m/e = 207 (M^+ + 1, 16 \%), 206 (M^+, 100), 205 (69), 204 (23), 203 (44), 202 (30), 192 (7), 191 (48), 190 (44), 189 (37), 180 (3), 179 (15), 178 (24), 177 (4), 176 (5), 166 (4), 165 (21), 164 (3), 153 (3), 152 (6), 151 (3), 141 (4), 139 (4), 128 (9), 127 (4), 115 (14), 103 (5), 102 (7), 101 (7), 91 (7), 89 (15).$

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3)

Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.90 H 6.43

1,6-Difulvenyl-cyclohepta-1,3,5-trien (125a)

500 mg (3.4 mmol) Cycloheptatrien-1,6-dialdehyd (97), gelöst in 100 ml wasserfr. THF, werden bei -50°C mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid (aus 220 mg (9.0 mmol) Magnesium, 1.0 g (9.1 mmol) Ethylbromid und 1.0 g (15.1 mmol) Cyclopentadien) umgesetzt. Nach langsamem Erwärmen auf 10°C (innerhalb von ca. 20 min) gießt man das Gemisch auf 200 ml kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung und extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether. Der Rückstand des über Magnesiumsulfat getrockneten Extrakts wird in wenig Ethanol aufgenommen und bei -30°C in eine Lösung von 100 mg Natrium in 200 ml Ethanol getropft. Man erwärmt auf 0°C und schüttet auf gesättigte Kochsalz-Lösung. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Ether und Trocknen über Natriumsulfat filtriert man über eine kurze Säule (Aluminiumoxid bas., Akt. III, 3/3 cm). Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und der braun-schwarze Rückstand durch PSC unter Argon (Aluminiumoxid bas., Ether/Petrolether(30/50) = 1:4) gereinigt. Aus der Zone mit $R_F = 0.4$ eluiert man 24 mg des Fulvalens als rotes, zähes, gegen Wärme und Sauerstoff stark empfindliches Öl. Es konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Aus Petrolether scheiden sich bei -60°C nach längerer Zeit feine Tröpfchen ab; es handelt sich um $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch weitgehend reines 125a. Ausbeute: 24 mg (3 %).

UV: she. Abb. 12, S. 36 und Tab. 7, S. 37.

IR(CCl_4): 3060, 3005, 2920, 2850, 1590, 1470, 1460, 1360, 1190, 1080, 895, 785, 755, 615 cm^{-1} .

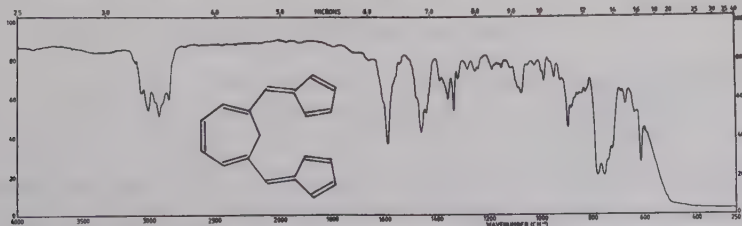


Abb. 69: IR-Spektrum von 125a.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 10, S. 33.

MS(70 eV, Proben temperatur: 60°C): $m/e = 246(\text{M}^+ + 2, 81\%)^*$, $245(\text{M}^+ + 1, 25)$, $244(\text{M}^+, 90)$, $243(45)$, $230(57)$, $229(81)$, $228(57)$, $227(42)$, $226(32)$, $215(51)$, $202(55)$, $201(62)$, $181(32)$, $180(40)$, $179(77)$, $178(60)$, $167(32)$, $166(38)$, $165(100)$, $153(23)$, $152(36)$, $128(17)$, $115(28)$, $101(21)$. * Eine Erklärung für diesen intensiven $\text{M}^+ + 2\text{H}$ -Peak steht noch aus (she. auch S. 34).

2,3-Dicyclopentadienyl-1,4-dioxan (136)

Zu einer von überschüssigem Magnesium abdekantierten Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (hergestellt aus 1.5 g (62 mmol) Magnesium, 5.55 g (51 mmol) Ethylbromid und 3.5 g (53 mmol) Cyclopentadien) fügt man 14.0 g (51 mmol) wasserfreies Cadmiumbromid(201). Nach Zugabe von 60 ml wasserfreiem THF kocht man unter kräftigem Rühren 2.5 h lang rückfließend (Schutzgas), wobei sich größere Mengen an weißem, kristallinem Material abscheiden. Zu der siedenden Lösung gibt man 3.9 g (24 mmol) 2,3-Dibrom-1,4-dioxan (101). Nach 30 min wird das leicht braun gefärbte Reaktionsgemisch auf 100 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegossen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Chromatographie des Rückstands (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, 20/4 cm) ergibt 1.4 g (41 %) 136 als farbloses, bei Raumtemperatur relativ stabiles Öl. Es handelt sich um ein Gemisch von mehreren Isomeren.

IR(Film): 3065, 2955, 2905, 2850, 1745, 1490, 1445, 1360, 1340, 1265, 1180, 1150, 940, 895, 810, 750, 680 cm^{-1} .

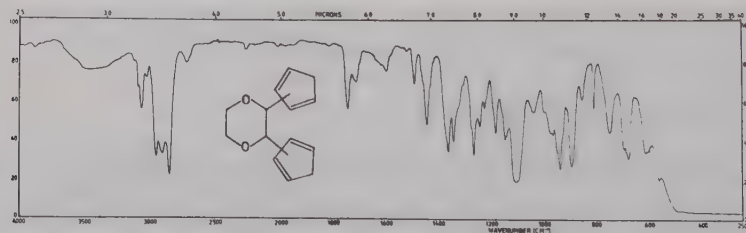


Abb. 70: IR-Spektrum von 136.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 11, S. 35.

1,2-Di(cyclopenta-2 ,4 -dienyliden)-ethan (56, Fulvadien)

2.8 g (13 mmol) 2,3-Dicyclopentadienyl-1,4-dioxan, gelöst in 10 ml wasserfreiem Ethanol, gießt man in einer Portion bei -20°C zu einer Lösung von 500 mg (21.8 mmol) Natrium in 50 ml Ethanol. Nach ca. 30 min (DC-Kontrolle) ist in dem intensiv rot gefärbten Reaktionsgemisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Man gießt auf 100 ml Eiswasser, extrahiert mit 100 ml Ether, trocknet die org. Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Der kristalline Rückstand wird in wenig Ether aufgenommen und an einer Kühlmantelsäule (Aluminiumoxid bas., Akt. III, 25/4 cm) bei -15°C mit Petrolether(30/50) chromatographiert. Aus dem Eluat der ersten farblosen Zone erhält man 20 mg (1 %) Dihydroindacengemisch. Die nächste, rot gefärbte Zone wird in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach 12 h bei -60°C saugt man 180 mg (9 %) 56 in Form dunkelvioletter Nadeln ab. Einengen der Mutterlauge i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ergibt (nach 12 h bei -60°C) weitere 100 mg (5 %) des Fulvalens. Gesamtausbeute: 14 %.

¹H-NMR- und UV-Daten sowie der Schmelzpunkt des Produkts stimmen mit den von H. SAUTER (57, 63) gemachten Angaben überein.

Thermolyse der Pentafulvalene in Lösung

a) Z-Pentafulvatrien (69a):

Eine Lösung von ca. 2 mg 69a in 50 ml Toluol (über Aluminiumoxid, Akt. I, filtriert und unter Stickstoff destilliert) wird unter Argon rückfließend erhitzt. In Abständen von 20 min werden 1.0 ml Lösung entnommen, über eine mit ca. 3 mm Kieselgel beschichtete D_4 -Fritte filtriert und mit soviel Toluol nachgewaschen, daß das Probenvolumen 3.0 ml beträgt. Von dieser Lösung werden 20 μl in den HPLC eingespritzt (analyt. Kieselgelsäule, Cyclohexan/Benzol (97:3), UV-Detektor: 367 nm).

Das Ausgangsprodukt ist mit ca. 3 % E-Isomerem verunreinigt, das eine geringfügig längere Retentionszeit als 69a aufweist. 69a zersetzt sich mit einer Halbwertszeit von 40 min. Innerhalb dieser Zeit erhöht sich der Anteil an E-Isomerem 69b auf 6 %, nach weiteren 30 min auf 7.5 %. Nach 3 h sind ca. 95 % des Ausgangsprodukts zerstört; das Isomerenverhältnis E/Z beträgt 1.9 : 1.7.

Während der gesamten Thermolysezeit kann außer 69b kein neues Produkt nachgewiesen werden. Hierbei wurde die Wellenlänge des Detektors von 280 – 400 nm in Schritten von 20 nm variiert.

Dieselben Resultate erhält man bei der Thermolyse in Toluol bei 90, 70 und 50°C . In Ethanol, CCl_4 , CHCl_3 , Pyridin und DMF (Thermolyse jeweils bei Rückflußtempe=

natur) sind ebenfalls keine definierten Produkte identifizierbar.

b) E-Pentafulvatrien (69b):

Ca. 1 mg 69b, gelöst in 50 ml Toluol, werden wie unter a) beschrieben untersucht. Die bei 115°C UV-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit beträgt 1.5 h. HPL-chromatographisch kann kein definiertes Produkt nachgewiesen werden.

c) Z,Z-Pentafulvatetraen (115):

Ca. 5 mg 115, gelöst in 50 ml Toluol, werden auf 115°C erhitzt und in Zeitabständen von 5 min in den HPLC eingespritzt. Wellenlänge des Detektors: 400 nm, weitere experimentelle Details siehe a).

Das Ausgangsprodukt enthält 8 % E,E-Isomeres und ca. 3 % einer weiteren Komponente, bei der es sich aufgrund des qualitativen UV-Spektrums sehr wahrscheinlich um E,Z-Isomeres handelt ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$).

Man ermittelt für 115 eine Halbwertszeit von 9.5 min. Zu Beginn nimmt der E,Z-Anteil geringfügig zu. Im weiteren Verlauf nehmen beide Nebenprodukte langsam ab. Nach 50 min beträgt das Verhältnis der Peakflächen E,E : E,Z : Z,Z = 9 : 4 : 3. Innerhalb dieser Zeitspanne nimmt die Menge des Edukts um ca. 95 % ab.

d) Pentafulvapentaen (125a):

Ca. 3 mg 125a, gelöst in 50 ml Toluol, werden auf 115°C erhitzt. Experimentelle Bedingungen siehe a).

Die HPL-chromatographisch ermittelte Halbwertszeit beträgt 45 min. Weitere Produkte lassen sich nicht nachweisen.

Thermolyse von ^1H -NMR-Proben: Jeweils ca. 5 mg 125a werden in 0.4 ml CDCl_3 bzw. CD_3CN (filtriert über Aluminiumoxid, Akt. I) gelöst, in ein NMR-Röhrchen überführt, im Vakuum mehrmals entgast und unter Vakuum abgeschmolzen. Die ^1H -NMR-Kontrolle bei 80 und 140°C zeigt, mit Ausnahme von breiten Banden bei $\delta = 2.3 - 3.8$ und $5.5 - 6.9$ ppm; keine neuen, definierten Signale. Im DC der Thermolysate kann, abgesehen von polymerem Material, ebenfalls kein neues Produkt nachgewiesen werden.

Die Halbwertszeit von 125a beträgt: 1.5 h (CDCl_3 , 80°C), ca. 5 min (CDCl_3 , 140°C) und ca. 5 min (CD_3CN , 140°C).

Thermolyse in Gegenwart von Abfangreagenzien

a) Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM):

I) Jeweils 90 ng (0.5 mmol) 69a werden in 50 ml Toluol (über Aluminiumoxid, Akt. I, fil=

triert) gelöst und bei 70°C bzw. 110°C mit ADM umgesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, danach überschüss. ADM im Öl=pumpenvakuum (10^{-3} Torr) entfernt. Der braune Rückstand wird durch PSC (Kieselgel, Benzol/Essigester (8:2), $R_F = 0.6$) gereinigt. Neben viel polymerem Material isoliert man die Bisaddukte 109a,b und 110a,b, deren Verhältnis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wird.

<u>69a</u>	ADM	T	t	Ausbeute	relative Anteile	
					<u>109a,b</u> : <u>110a,b</u>	
0.5 mmol	10 mmol	110°C	4 h	15 %	3	: 1
0.5	30	110	2	33	5	: 1
0.5	30	70	5	23	20	: 1
0.5	50	110	1.5	51	6	: 1
0.5	50	70	4	38	1	: -
0.5	100	110	1	64	10	: 1
0.5	100	70	3	60	1	: -

11) 500 mg (2.8 mmol) 69a werden in 300 ml Toluol gelöst und 15 min lang rück= fießend erhitzt. Anschließend tropft man innerhalb von 30 min 4.0 g (28 mmol) ADM zu. Nach 1.5 h ist die Lösung nur noch schwach orange gefärbt. Chromatographisch (Auf= arbeitung she. I) isoliert man die Bisaddukte 109a,b und 110a,b im Verhältnis 4:1. Ausbeute: 250 mg (19 %). Abgesehen von polymeren Rückständen können keine weiteren Produkte isoliert werden.

b) Benzaldehyd/Base:

180 mg (1 mmol) 69a, gelöst in 50 ml Methanol/THF (1:3), werden bei Raumtemperatur in Gegenwart von 200 mg Na-Methylat mit 5.0 g (47 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. In Abständen von 1 d werden Proben entnommen, die durch Behandlung mit gesättigter Bisulfit-Lösung von Benzaldehyd befreit werden. Im DC läßt sich neben Polymeren nur das Edukt nachweisen. Nach 5 d ist das Ausgangsprodukt praktisch vollständig zerstört.

Zu denselben Resultaten führt die Umsetzung von 180 mg (1 mmol) 69a, gelöst in 50 ml Chloroform, mit 5.0 g (47 mmol) Benzaldehyd und 1.0 g Triethylamin.

Auch bei 50°C kann unter obigen Bedingungen kein neues Produkt identifiziert werden.

c) Iod:

180 mg (1 mmol) 69a, gelöst in 50 ml wasserfreiem Benzol, werden mit 400 mg (1.57 mmol) Iod versetzt und unter Stickstoff bei 40°C bzw. 80°C gehalten. In keiner Phase

der Umsetzung kann im DC ein neues Produkt nachgewiesen werden. Nach 30 h (40°C) bzw. 10 h (80°C) ist kein Edukt mehr identifizierbar.

d) Braunstein:

180 mg (1 mmol) 69a, gelöst in 50 ml wasserfreiem Benzol, werden bei 40°C bzw. 80°C unter intensivem Rühren mit 800 mg (9.2 mmol) Braunstein umgesetzt. Nach 15 h (40°C) bzw. 6 h (80°C) ist das Ausgangsprodukt vollständig zerstört.

e) Dichlordicyaninon (DDQ):

Bei der Umsetzung von 180 mg (1 mmol) 69a, gelöst in 10 ml Chloroform, mit einer Lösung von 1.0 g (4.4 mmol) DDQ in 20 ml Chloroform bildet sich momentan ein schwarzer, schwerlöslicher Niederschlag. Die überstehende Lösung enthält kein Edukt mehr.

Photolyse von 69a und 69b

In Vakuum mehrmals entgaste Lösungen von 69a bzw. 69b in Benzol (ca. 20 mg/20 ml) werden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (450 Watt) in einem Abstand von ca. 5 cm bestrahlt. Die kurzwelligen Strahlungsanteile der Lichtquelle werden mit Pyrex=glas und Kupfernitrat-Lösung weggefiltert (intensivste durchgelassene Linie bei 405 nm). Während der Bestrahlung werden in Zeitabständen von 1 h Proben entnommen und HPL=chromatographisch untersucht. (Kieselgel, Cyclohexan/Benzol (97:3), UV-Detektor: 367 nm).

Nach 10 h ermittelt man folgende Isomerenverhältnisse: 69a: E/Z = 90 : 10

69b: E/Z = 95 : 5

Beide Proben enthalten noch ca. 10 % des ursprünglich eingesetzten Produkts. Weitere Produkte können im Verlauf der Photolyse nicht nachgewiesen werden.

Photolyse von 115 und 124

Benzolische Lösungen von 115 und 124 (ca. 5 mg/15 ml) werden bestrahlt. (Experimentelle Bedingungen wie bei der Photolyse von 69a und 69b. (UV-Detektor des HPLC: 400 nm).

115 geht rasch in E,Z- und E,E-Isomeres über. Nach 4 stdg. Bestrahlung - 90 % des eingesetzten Produkts werden zerstört - beträgt das Verhältnis der Peakflächen im HPLC: E,E : E,Z : Z,Z = 11 : 2 : 1.

Bei der Bestrahlung von 124 weist man zunächst geringe Mengen des E,Z-Isomeren nach. Das Verhältnis der Peakflächen beträgt nach 1 h : E,E : E,Z = 98 : 2; ca. 30 % des Edukts sind zerstört. Nach 6 h ermittelt man ein Verhältnis von : E,E : E,Z : Z,Z = 90 : 7 : 3; ca. 90 % des ursprünglich eingesetzten Produkts sind zersetzt.

Beschreibung der Gasphasenpyrolyseapparatur

Die für die Pyrolyseexperimente benutzte Apparatur besteht aus einem horizontalen, einseitig geschlossenen Quarzrohr ($l=35$, $d=3$ cm) mit Schliff, das mit einem elektrischen Ofen beheizt wird. Die Temperatur des Ofens wird durch einen Regeltrafo vorgegeben und mit einem Thermoelement überprüft. Eine gleichmäßige, feine Verteilung des Edukts am hinteren Ende des Rohrs erhält man, wenn man Lösungen des Produkts in Methylenchlorid einbringt und anschließend das Lösungsmittel unter vorsichtigem Schütteln im Ölpumpenvakuum rasch abzieht. Bei der Pyrolyse wird das Quarzrohr in den vorgeheizten Ofen hineingezogen (siehe Abb. 71) und die Probe unter langsamem Drehen des Rohres verdampft.

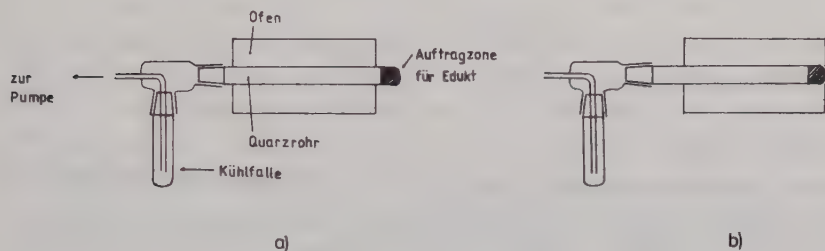


Abb. 71: Pyrolyseapparatur ; a) vor der Pyrolyse, b) während der Pyrolyse.

Gasphasenpyrolyse von 69a und 69b

69a: 100 mg (0.55 mmol) 69a werden bei 500°C unter einem Druck von 10^{-3} Torr pyrolysiert. Das Pyrolysat wird mit Methylenchlorid aus der Apparatur gespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der braun-gelbe Rückstand durch PSC (Kieselgel, Petrolether(30/50), $R_F = 0.4$) gereinigt. Man isoliert 32 mg (32 %; 64 %, bez. auf verdampftes Edukt) an 169a,b als komplexes Isomergemisch. Es handelt sich um ein gelbstichiges, wärme- und luftempfindliches Öl. Im Pyrolyserohr verbleiben ca. 50 mg an braun-schwarzem, nicht flüchtigem Rückstand.*

69b: 220 mg (1.22 mmol) 69b werden wie oben beschrieben pyrolysiert und aufgearbeitet. Man erhält 137 mg (62 %; 72 % bez. auf verdampftes Edukt) an 169a,b. Im Pyrolyserohr verbleiben 30 mg an nicht flüchtigem Rückstand.*

* Die Menge dieses Rückstands ist stark abhängig von der Qualität des Eduktes.

Beide Proben (aus 69a und 69b) ergeben identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und identische Gaschromatogramme (25 m- Glaskapillarsäule).

UV(Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 254(23000)$, $262(\text{sh}, 21000)$, $278(\text{sh}, 11200)$, $325(\text{sh}, 1530)$, $345\text{nm}(\text{sh}, 940)$.

IR(Film): $3100, 3090, 3060, 3020, 3010, 2880, 2760, 1625, 1390, 1120, 990, 945, 915, 900, 860, 790, 700, 675, 630\text{ cm}^{-1}$.

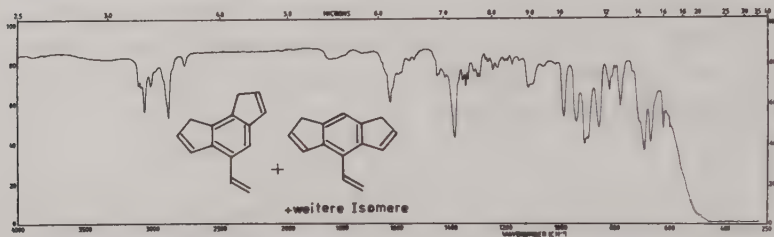


Abb. 72: IR-Spektrum von 169a,b.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: she. Abb. 13, S. 46.

MS(70 eV, Probertemperatur: 60°C): $m/e = 181(\text{M}^+ + 1, 15\%)$, $180(\text{M}^+, 100)$, $179(48)$, $178(36)$, $177(8)$, $176(12)$, $166(10)$, $165(5)$, $152(5)$, $151(13)$, $150(7)$, $139(4)$, $126(4)$, $115(4)$, $90(5)$, $89(3)$, $88(10)$, $87(5)$, $77(4)$, $75(8)$, $74(4)$.

GC-MS-Analyse des Pyrolysats *

Säule: 50 m, OV 1.

Flow: Helium, 1ml/min.

Temperaturprogramm: 1) 120°C

2) Aufheizen auf 220°C , 6°C/min

3) 220°C , 10 min.

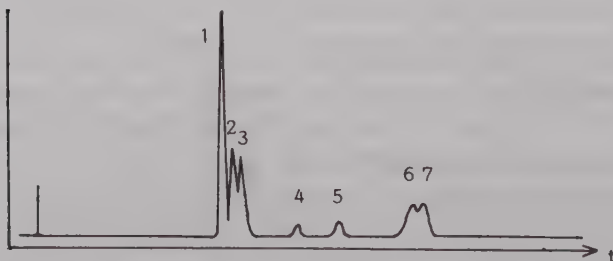


Abb. 73: Skizze des Chromatogramms des Pyrolysats von 69a bzw. 69b.

* She. Fußnote S. 46.

Die Komponenten 1-5 besitzen das Molekulargewicht 180 und ergeben praktisch identische Massenspektren. Bei den Fraktionen 6 und 7 handelt es sich um höhermolekulare Bestandteile ($MG > 355$), die wahrscheinlich bei längerem Aufbewahren der Probe entstehen.

MS der Komponente 1 (70 eV): $m/e = 181(M^+ + 1, 14 \%), 180(M^+, 100), 179(46), 178(34), 177(7), 176(13), 166(8), 165(6), 152(4), 151(13), 150(7), 139(3), 126(4), 115(4), 90(5), 89(4), 88(10), 87(3), 77(5), 75(8), 74(4)$.

H/D-Austausch am Pyrolysat aus 69a bzw. 69b

10 mg (0.055 mmol) frisch chromatographiertes Pyrolysat werden in 3 ml wasserfreiem THF gelöst und mit 0.2 mmol n-Butyllithium (20 %-ige Lösung in Hexan) bei -50°C unter Schutzgas und Feuchtigkeitsschluß behandelt. Nach einigen Minuten fügt man zu der intensiv rot-violetten Lösung 2 ml D_2O und erwärmt rasch auf 0°C . Man gießt auf kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung, extrahiert mit ca. 10 ml Pentan, trocknet das Extrakt über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. PSC an Kieselgel (Pentan, $R_F = 0.8$) und Elution mit Methylenchlorid ergibt ca. 6 mg (ca. 60 %) des deuterierten Materials als gelbstichiges Öl.

MS(70 eV, Proben temperatur: 20°C): $m/e = 184(25 \%), 183(32), 182(100), 181(41), 180(25), 179(17), 168(25), 167(32), 166(18), 157(7), 156(13), 155(25), 154(27), 153(18), 152(5)$.

4-Ethyl-1,2,3,6,7,8-hexahydro-as-indacen und 4-Ethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen (166a,b, Isomerengemisch)

20 mg des Pyrolysats aus 69a bzw. 69b werden in 10 ml Essigester gelöst und mit Platin (aus 30 mg Platindioxid) als Katalysator bei Raumtemperatur unter Normaldruck hydriert. Nach ca. 5 h wird das Platin abzentrifugiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der farblose Rückstand wird durch PSC gereinigt (Kieselgel, Pentan). Aus der Zone mit $R_F = 0.7$ eluiert man mit Methylenchlorid 19 mg (92 %) des Hexahydro-indacengemisches als farbloses Öl. Die beiden Isomere konnten weder durch GC (SE 30, 1 %, 2m und Apiezon, 2m) noch durch HPLC (reverse phase, Methanol/Wasser (90:10) getrennt werden. Das ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Isomerenverhältnis beträgt 3:4. Eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren wurde nicht getroffen. Außerdem erkennt man im ^1H -NMR-Spektrum geringfügige Verunreinigungen von nicht geklärter Struktur.

UV(Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 275(3870), 280\text{nm}(4040)$.

IR(Film): 2930, 2865, 2840, 1585, 1465, 1450, 1435, 1270, 1220, 1210, 1060, 880, 860, 810 cm^{-1} .

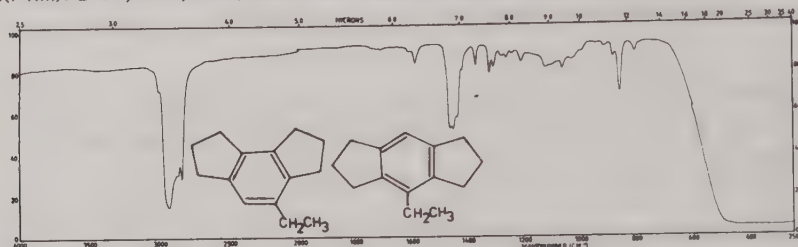


Abb. 74: IR-Spektrum von 166a,b.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 14, S. 48.

MS(70 eV, Probertemperatur: 20°C): $m/e = 187(\text{M}^+ + 1, 8\%), 186(\text{M}^+, 62), 171(-\text{CH}_3, 49), 158(18), 157(-\text{C}_2\text{H}_5, 100), 155(9), 153(7), 143(5), 142(8), 141(10), 129(25), 128(16), 127(5), 115(12)$.

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-yliden-essigsäuremethylester

2.0 g (11 mmol) Trimethylphosphonoacetat (136) in 50 ml Benzol werden auf 5°C abgekühlt. Unter Rühren gibt man 290 mg (12.1 mmol) Natriumhydrid in einer Portion zu und läßt auf Raumtemperatur kommen. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung kühlt man wieder auf 5°C ab und tropft innerhalb von 2 min 1.06 g (10 mmol) Quadricyclanon in 10 ml Benzol zu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 2 h. Anschließend fügt man 20 ml Eiswasser zu, extrahiert zweimal mit Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Man erhält 1.7 g eines farblosen Öls, das in 5 ml Ether/Hexan (1:1) aufgenommen wird. Bei -60°C kristallisieren 1.17 g (73 %) des Esters als feine, farblose Kristalle aus, die bei 52°C schmelzen.

IR(KBr): 3075, 2900, 2840, 1706, 1690, 1660, 1435, 1370, 1245, 1235, 1190, 1135, 1070, 1030, 905, 845, 800, 750 cm^{-1} .

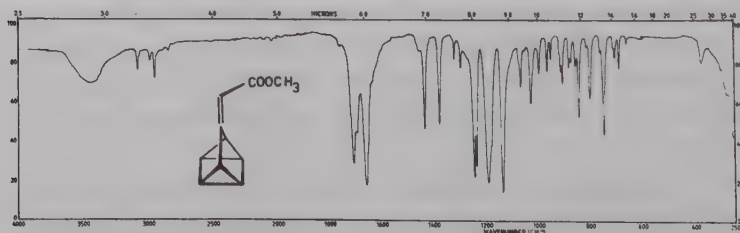
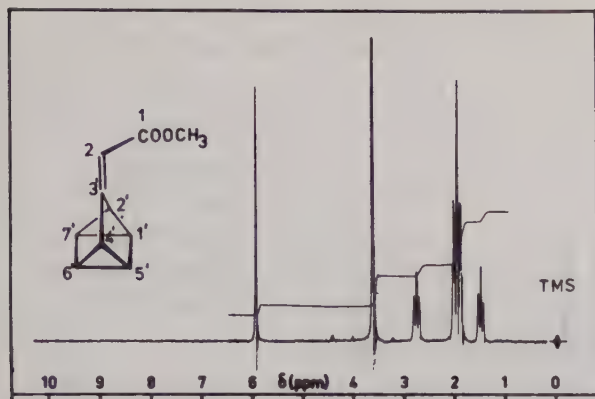


Abb. 75: IR-Spektrum von 213.



$\delta = 5.98(s, 2-H),$
 $3.67(s, COOCH_3),$
 $2.80(mc, 2'-H),$
 $2.01-1.88(m,$
 $1'(7'), 5'(6')-H),$
 $1.54(mc, 4'-H).$

Abb. 76: 1H -NMR-Spektrum von 213 (CCl_4 , 90 MHz).

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2)

Ber. C 74.05 H 6.22

Gef. C 73.95 H 6.35

Tetracyclo $[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]$ heptan-3'-yliden-ethanol (214)

Zu einer unter Stickstoff auf $-30^\circ C$ abgekühlten Suspension von 200 mg (5.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Rühren 1.62 g (10 mmol) des Esters 213 in 10 ml Ether so zu, daß $-20^\circ C$ nicht überschritten werden. Anschließend läßt man die Temperatur langsam auf $20^\circ C$ kommen, kühlt erneut auf $-30^\circ C$ ab und gießt 20 ml 10 %-ige Natronlauge zu. Man extrahiert dreimal mit je 20 ml Ether (eine saubere Phasengrenze kann nur durch Zentrifugieren erreicht werden), trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der gelbe, zähe Rückstand wird in möglichst wenig Ether/Hexan (1:1) aufgenommen. Beim Abkühlen auf $-25^\circ C$ erhält man 1.2 g (89 %) des Alkohols als feine, farblose Nadeln. Schmp.: $53^\circ C$.

IR(KBr): 3400-3200, 3060, 2910, 2860, 1695, 1435, 1395, 1360, 1230, 1225, 1090, 1060, 1015, 1005, 1180, 865, 805, 740 cm^{-1} .

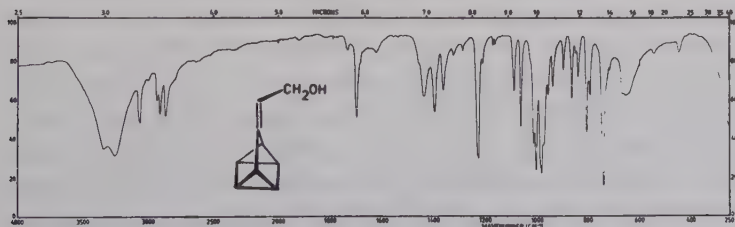
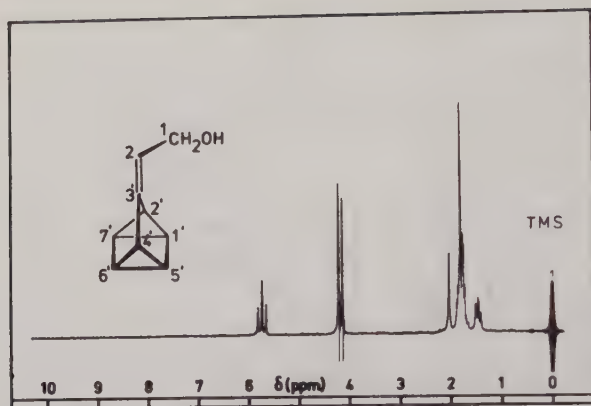


Abb. 77: IR-Spektrum von 214.



$\delta = 5.75(t, 2-H),$
 $4.20(d, 1-H),$
 $2.05(br. s, OH),$
 $1.90-1.70(m,$
 $1'(7'), 2', 5'(6')-H),$
 $1.47(mc, 4'-H).$

Abb. 78: 1H -NMR-Spektrum von 214 (CCl_4 , 90 MHz).

$C_9H_{10}O$ (134.2)

Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.62 H 7.51

Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-yliden-acetaldehyd (201)

0.67 g (5 mmol) 214 und 2.0 g (23 mmol) Mangandioxid in 50 ml wasserfreiem Aceton werden 6 h lang intensiv unter Argon gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine kurze Säule (3/2 cm, Kieselgel) filtriert und das Produkt mit ca. 100 ml Ether eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkelgelbe Rückstand aus Ether/Hexan (1:1) unkristallisiert. Man erhält 0.32 g (48 %) des Aldehyds in Form farbloser Nadeln.

Weitere Charakterisierung: she. (117).

(E)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-yliden)-but-2-ensäuremethylester (215)

28.3 g (0.12 mol) Methyl-4-diethylphosphonocrotonat (138) werden in 100 ml wasserfreiem THF gelöst und unter Stickstoff auf $10^\circ C$ abgekühlt. Unter Rühren gibt man 2.88 g (0.12 mol) Na-Hydrid portionsweise so zu, daß die Innentemperatur $20^\circ C$ nicht übersteigt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlt man auf $-15^\circ C$ ab und tropft bei -10 bis $-15^\circ C$ eine Lösung von 10.6 g (0.1 mol) Quadricyclanon in 40 ml THF zu. Danach läßt man die Temperatur für 15 min auf $0^\circ C$, dann für 10 min auf $15^\circ C$ kommen. Zu der klaren, schwach rot-braun gefärbten Lösung werden bei $-10^\circ C$ 200 ml Wasser gegossen. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat

und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Der hellgelbe Rückstand (ca. 14 g) wird in 50 ml Methanol aufgenommen. Nach 6 d bei -60°C fallen 9.8 g (52 %) 215 als weißes, feinkristallines Produkt aus, das bei $59-60^{\circ}\text{C}$ schmilzt.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 287 nm (30300).

IR(KBR): 3080, 2940, 1710, 1645, 1610, 1430, 1370, 1305, 1275, 1230, 1195, 1145, 1120, 1070, 1000, 880, 855, 840, 795, 750, 730 cm^{-1} .

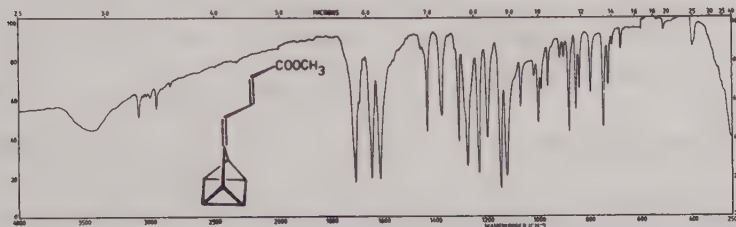


Abb. 79: IR-Spektrum von 215.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 15, S. 59.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): δ = 168.2(s, C-1), * 163.0(s, C-3'), * 143.6(d, C-3), 117.3(d, C-2), * 116.0(d, C-4), ** 51.3(d, OCH_3), 26.5, 22.3, 20.6, 19.8, (C-1'(7'), 2', 4', 5'(6')).
* ** vertauschbar

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2)

Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.48 H 6.26

(E)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-but-2-enol (216)

Zu einer Suspension von 0.38 g (10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether tropft man bei -30°C unter Rühren 1.88 g (10 mmol) des Esters 215 in 10 ml Ether zu. Nach 2 stdg. Rühren unter Stickstoff bei Raumtemperatur kühlt man erneut auf -30°C ab und tropft vorsichtig 10 ml 10 %-ige Natronlauge zu. Anschließend wird die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert (Phasentrennung ist nur durch Zentrifugieren erreichbar), die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel zunächst am Rotationsverdampfer, danach im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält 1.52 g (92 %) des Alkohols als leicht gelb gefärbtes Öl, das für die weitere Umsetzung ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt werden kann. Zur Charakterisierung reinigt man chromatographisch (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 7:3).

IR(Film): 3320, 3065, 2920, 2855, 1665, 1380, 1225, 1085, 990, 965, 895, 875, 860, 795,
745 cm^{-1} .

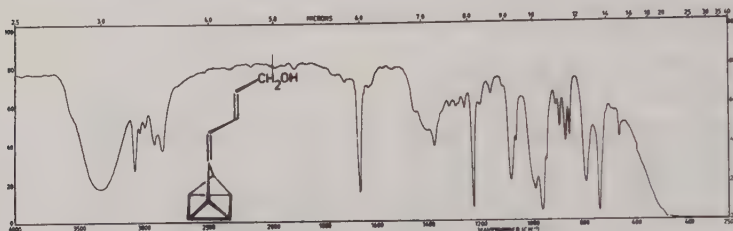


Abb. 80: IR-Spektrum von 216.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 16, S. 59.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): δ =152.0(C-3'), 130.3(C-4)*, 128.8(C-2)*, 116.9(C-3),
63.6(C-1), 26.0, 21.7, 19.6, 18.7 (C-1'(7'), 2', 4', 6'(7')).

(E)-4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-but-2-enal (205)

a) Braunsteinoxidation von 216:

1.6 g (10 mmol) des Alkohols 216 werden in 30 ml wasserfreiem Aceton gelöst und nach Zusatz von 8.0 g (92 mmol) Braunstein intensiv gerührt. Nach 12 h werden die anorganischen Salze abzentrifugiert und gründlich mit Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und das zurückbleibende Öl in wenig Ether aufgenommen. Bei -10°C kristallisieren 1.1 g (70 %) des Aldehyds als gelbe, büschelförmige Nadeln aus, die bei 71°C schmelzen. Die Mutterlauge enthält noch ca. 0.5 g eines braunen Rückstands, der laut DC aus mehreren (mindestens 3) Komponenten und 205 besteht.

b) Aus Quadricyclanon und Lithium-4-methoxybutadien (140):

Zu 24 g (64 mmol) Tri-n-butylstannyl-4-methoxybutadien, gelöst in 200 ml wasserfreiem THF, tropft man bei -78°C 65 mmol n-Butyllithium-Lösung (40 ml einer 15 %-igen Lösung in Hexan). Man rührt 1 h bei dieser Temperatur und gibt danach in mehreren Portionen 6.7 g (63 mmol) Quadricyclanon zu. Die dunkelbraune Lösung hellt sich auf und nimmt eine schwach gelbe Farbe an. Nach dreistündg. Rühren (bei -78°C) gießt man das Reaktionsgemisch auf 1 l gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert zweimal mit 250 ml Ether und trocknet über Natriumsulfat. Das Extrakt wird auf 0°C abgekühlt und unter kräftigem Umschwenken mit 0.5 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 10 min gießt man unter gründlichem Rühren 50 ml gesättigte Na-Hydrogencarbonat-Lösung hinzu, trennt die wäßrige Phase ab, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungs-

mittel i. Vak.. Die obere des aus zwei Phasen bestehenden Rückstands enthält fast ausschließlich Tetrabutylzinn und wird verworfen. Die untere Phase wird in Methylencchlorid aufgenommen und über Kieselgel filtriert (10/4 cm, Methylencchlorid). Nach Einrotieren des gelb gefärbten Eluats und Umkristallisieren des Rückstands aus Ether bei -20°C erhält man 4.7 g 205. Aus der Mutterlauge isoliert man weitere 1.5 g des Aldehyds. Gesamtausbeute: 6.2 g (62 %).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 205: 150 mg des Aldehyds und 250 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 3 ml Pyridin gelöst. Nach 24 h fallen 210 mg des Hydrazons als dunkelrote Kristalle aus. Schnmp. (Chloroform): 175°C (unter Verpuffung).

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 299 \text{ nm} (30500)$.

IR(KBr): 3060, 2810, 2710, 1670, 1635, 1365, 1260, 1230, 1170, 1130, 1075, 1005, 970, 860, 805, 745, 590 cm^{-1} .

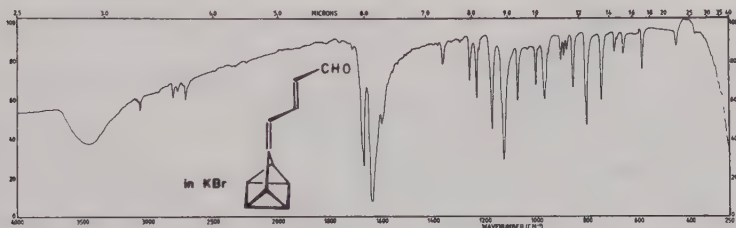


Abb. 81: IR-Spektrum von 205.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 17, S. 59.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 45 \text{ MHz})$: $\delta = 193.6(\text{d}, \text{C}-1)$, $166.0(\text{s}, \text{C}-3')$, $150.7(\text{d}, \text{C}-3)$, $129.1(\text{d}, \text{C}-2)$, $116.5(\text{d}, \text{C}-4)$, $26.9(\text{d}, \text{C}-2')$, $22.5(\text{d}, \text{C}-4')$, $21.0(\text{d}, \text{C}-1'(7'))$, $20.2(\text{d}, \text{C}-5'(6'))$. * vertauschbar

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2)	Ber.	C 83.51	H 6.37
	Gef.	C 83.48	H 6.29

3-(4-Methoxibutadienyl)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol (218, Isomerengemisch)

Ein kleiner Teil (ca. 500 mg), bezogen auf Lösungsmittelfreies Rohprodukt) des Extraktes der Umsetzung von Quadricyclanon mit Lithium-4-methoxibutadien wird vor der Behandlung mit Salzsäure bei 0°C plattenchromatographisch (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) gereinigt. Aus der Zone mit $R_F = 0.4$ eluiert man 50 mg 218 als farbloses Öl,

das bei Raumtemperatur leicht in den Aldehyd 205 übergeht. Die Zone mit $R_F = 0.5$ enthält 120 mg 205.

218 wurde bislang nur durch ein 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert (she. Abb. 82).

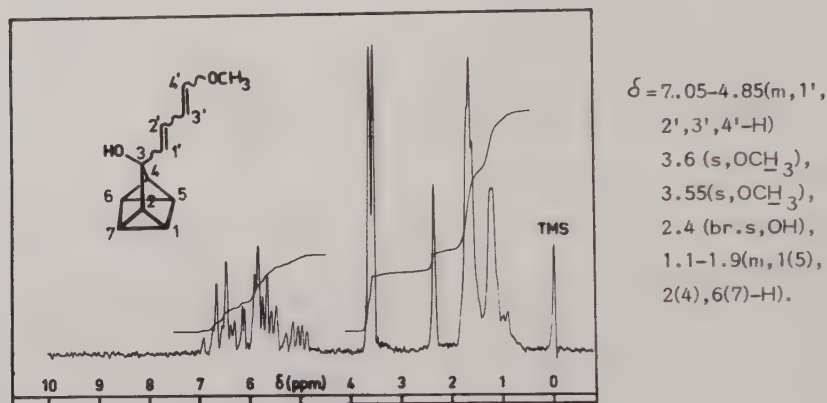


Abb. 82: ^1H -NMR-Spektrum von 218 (CCl_4 , 60 MHz).

Thermolyse von 205:

(E)-4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyliden)-but-2-enal (224), 4-(Bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-yliden)-(2E,4Z/E)-but-2-enal (225a,b, Isomierengemisch) und Tricyclo[4.3.1.0^{3,10}]deca-1,4,7-trien-7-carbaldehyd (228)

1.8 g (11.4 mmol) des Aldehyds 205, gelöst in 50 ml Acetonitril (über Aluminiumoxid bas., Akt.0, filtriert und mit Argon gesättigt), werden in einem Bombenrohr unter Schutzgas abgeschmolzen und 140 min lang auf 130°C erhitzt. Durch Filtration über eine Kieselgelsäule (4/5 cm, Methylenchlorid) wird das braun-rote Thermolysat von beträchtlichen Mengen an Verharzungsprodukten befreit. Der Rückstand des Eluats wird unter Argon plattenchromatographisch (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50)= 1:1) aufgetrennt. Aus der rot gefärbten Zone ($R_F = 0.3$) eluiert man mit Ether 230 mg (13 %) 205 als dickflüssiges, zähes, rotes Öl, das sich an der Luft rasch zersetzt. Die folgende Fraktion ($R_F = 0.35$) enthält Ausgangsprodukt, 226a,b und 227 (zusammen ca. 50 mg (3 %), HPL-chromatographisch identifiziert (reverse phase, Methanol/Wasser (9:1)).

Weiterhin isoliert man 55 mg (3 %) des E/Z-Isomerengemisches 225b/225a (E/Z = 11:2, $R_F = 0.6$) als gelbstichiges Öl, das bei Raumtemperatur langsam erstarrt (Schmp. 32°C). Die im UV-Licht nur sehr schwach fluoreszierende Zone ($R_F = 0.8$) enthält 6 mg (0.3 %) 228.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit von 205 beträgt 23 min (130°C , CB_3CN),

2,4-Dinitrophenylhydrazone von 224 und 225a,b:

20 mg Aldehyd werden in 1 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 50 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt. Nach 3 d werden die ausgefallenen dunkelroten Kristalle abgesaugt, aus Chloroform umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Derivat von 224: Schmp. 102°C (Zers.).

Derivat von 225a,b: Schmp. 76°C .

224:

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 405 \text{ nm} (30200)$.

IR(CCl_4): 3040, 2800, 2710, 1670, 1595, 1360, 1240, 1185, 1145, 1120, 960, 875, 610 cm^{-1} .

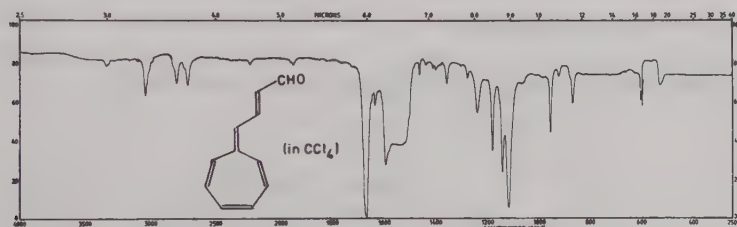


Abb. 83: IR-Spektrum von 224.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 18, S. 62.

Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (338.3)

Ber. C 60.35 H 4.17 N 16.56

Gef. C 59.58 H 3.77 N 16.37

225a,b:

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 333 \text{ nm} (17200)$.

IR(KBr): 3040, 2915, 2805, 1670, 1665, 1605, 1545, 1265, 1175, 1125, 970, 780, 730, 625 cm^{-1} .

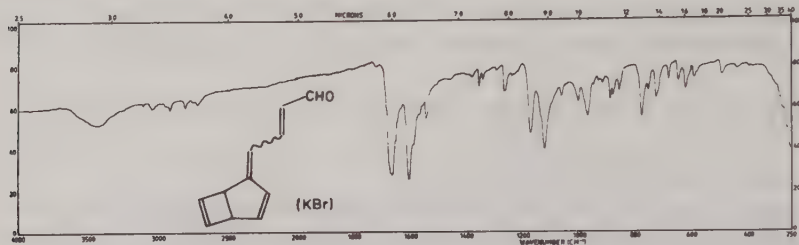


Abb. 84: IR-Spektrum von 225a,b.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 19, S. 62.

Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (338.3):

Ber. C 60.35 H 4.17 N 16.56

Gef. C 59.70 H 3.76 N 16.15

228:

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 285 nm (2700).

IR(Film): 3045, 2930, 1680, 1615, 1410, 1310, 1160, 920, 790, 770, 750, 690 cm^{-1} .

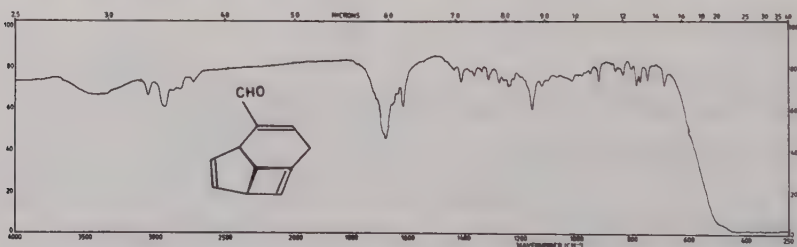


Abb. 85: IR-Spektrum von 228.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 20, S. 63.

MS(70 eV, Probertemperatur: 50°C): $m/e = 159(\text{M}^+ + 1, 5\%), 158(\text{M}^+, 37), 157(39), 141(15), 140(10), 130(18), 129(\text{M}^+ - \text{CHO}, 100), 128(63), 127(36), 115(25), 103(8), 102(6)$.

4-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-yliden)-(2E,4Z)-but-2-enal (226a), und

4-(Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3-yliden)-(2E,4E)-but-2-enal (226b)

7.46 g (20 mmol) Tri-*n*-butylstannyl-4-methoxybutadien (140) in 50 ml wasserfreiem THF werden bei -78°C unter Schutzgas mit 20 mmol *n*-Butyllithium (12.5 ml 15 %-ige Lösung in Hexan) umgesetzt. Man rührt 1 h und gibt zu der dunkel gefärbten Lösung 2.12 g (20 mmol) 222 (117, 142). Nach weiteren 3 h Rühren bei -78°C gießt man das hellgelb gefärbte Gemisch auf 200 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahiert zweimal mit je 50 ml Ether. Das über Natriumsulfat getrocknete Extrakt liefert nach Entfernen des Lösungsmittels einen Rückstand, der sich in zwei Phasen trennt. Die obere Phase besteht aus Tetrabutylzinn. Die untere Phase wird abgetrennt und langsam an einer Kieselgelsäule (50/4 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) chromatographiert. Man eluiert zunächst eine hellgelbe Zone, die 0.79 g (25 %) 226a als zähes, gelbes Öl enthält. Die zweite, dunkelgelb gefärbte Zone enthält 1.29 g (41 %) 226b als zähes, rotstichiges Öl. Beide Fraktionen sind nur annähernd isomerenrein. In reiner Form erhält man 226a und 226b durch PSC unter Argon (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, 226b: $R_F = 0.4$, 226a: $R_F = 0.5$) als gelbe Öle. Bei längerem Stehen am Tageslicht oder bei leichtem Erwärmen gehen beide Isomere in das Heptafulvenderivat 224 über. Auf eine C/H-Analyse der leicht zersetzlichen Substanzen und auf die Darstellung kristalliner Derivate wurde verzichtet.

226a:

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 344 \text{ nm} (26500)$.

IR(Film): 3040, 2820, 2720, 1665, 1595, 1545, 1260, 1175, 1160, 1120, 970, 885, 730 cm^{-1} .

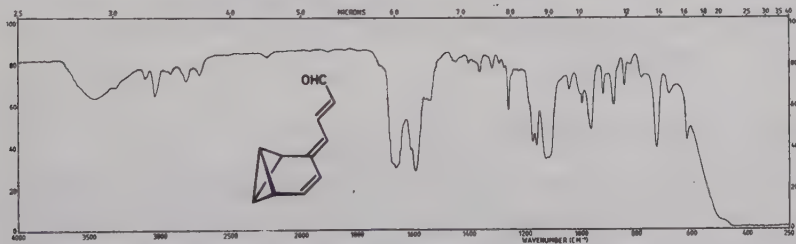


Abb. 86: IR-Spektrum von 226a.

¹H-NMR: siehe Abb. 21, S. 65.

226b:

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 338 \text{ nm} (27600)$.

IR(Film): 3030, 2820, 2720, 1665, 1600, 1560, 1260, 1160, 1130, 970, 910, 880, 725, 630 cm^{-1} .

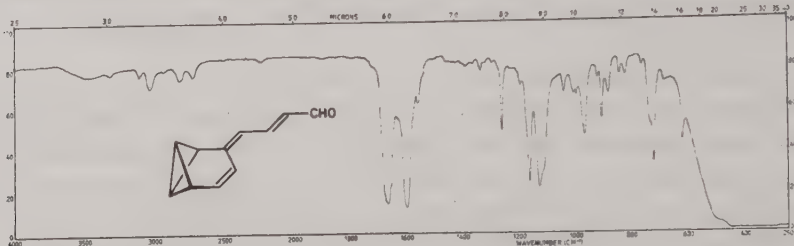


Abb. 87: IR-Spektrum von 226b.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 22, S. 66.

Photochemische Isomerisierung von 226a,b zu 224

Eine Lösung von 500 mg (3.2 mmol) 226a,b in 300 ml wasserfreiem Aceton wird mit pyrexgefiltertem Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner, 150 Watt, -30°C Außenkühlung) bestrahlt. Nach ca. 2 h ist kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Chromatographie an Kieselgel (15/3 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) ergibt 120 mg (24 %) 224 neben beträchtlichen Mengen an hochmolekularen Produkten.

Thermische Isomerisierung von 226a,b zu 224

500 mg (3.2 mmol) 226a,b werden in 30 ml Acetonitril (über Aluminiumoxid, Akt.0, filtriert und mit Argon gesättigt) gelöst, in einem Bombenrohr unter Schutzgas eingeschmolzen und 25 min lang bei 130°C thermolysiert. Chromatographisch (Kieselgel, 15/3 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) isoliert man 150 mg (30 %, Rest Polymere) 224. ($t_{1/2}$ (130°C , CD_3CN) = 3 min).

Silberkatalysierte Isomerisierung von 226a,b zu 224

Eine Lösung von 200 mg (1.3 mmol) 226a,b in 50 ml wasserfreiem Ether wird nach Zugabe von 10 mg (0.05 mmol) Silbertetrafluoroborat (wasserfrei) 2 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Nach Chromatographie an Kieselgel(10/3 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) isoliert man 18 mg (9 %) 224. Der hohe Polymerenanteil ließ sich auch durch modifizierte Reaktionsbedingungen (0°C , größere oder kleinere Katalysatormenge) nicht reduzieren.

(E)-1-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-4-(cyclopenta-2,4-dienyliden)-
-but-2-en (230)

Zu einer Lösung von 30 mg (1.3 mmol) Natrium in 10 ml wasserfreiem Ethanol gibt man bei 0 bis 5°C 660 mg (10 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien. Bei -15°C tropft man dann 316 mg (2.0 mmol) des Aldehyds 205, in wenig Ethanol gelöst, zu. Unter Stickstoff rührt man 1 h bei 0 bis 2°C. Danach kühlt man auf -60°C ab und saugt das ausgefallene flockige Produkt ab. Trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 250 mg Rohprodukt. Zur weiteren Reinigung nimmt man in möglichst wenig Toluol auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:4 als Laufmittel. Die rote Zone wird unter Argon aufgefangen und auf ca. 20 ml eingengt. Bei -30°C scheiden sich 150 mg (37 %) des Fulvens als feinkristallines Produkt ab. Unter dem Mikroskop erkennt man hellrote Nadeln, die bei langsamem Aufheizen keinen Schmelzpunkt aufweisen und sich ab 250-260°C zersetzen. Bei schnellem Aufheizen (unter Argon abgeschmolzene Kapillare) verpufft 230 bei ca. 150°C spontan.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 371 nm (53500).

IR(KBr): 3030, 2910, 1645, 1585, 1460, 1380, 1130, 1230, 1220, 1180, 1070, 985, 970, 960, 895, 760, 740, 615 cm⁻¹.

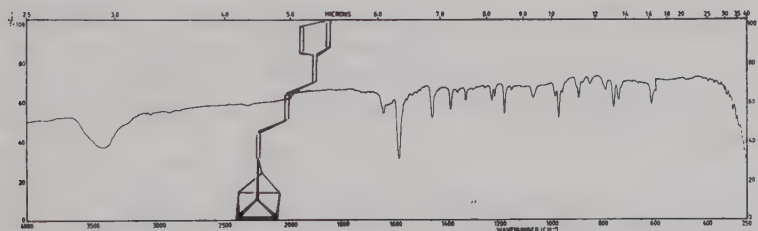


Abb. 88: IR-Spektrum von 230.

¹H-NMR: siehe Abb. 25, S. 70.

¹³C-NMR(CDCl₃, 90 MHz): δ = 158.7(C-3'), 144.3(C-1''), 139.8(C-4), 138.7(C-3), 132.2(C-3''), 130.7(C-4''), 126.9(C-2), 125.1(C-5''), 118.3(C-2''), * 118.2(C-1), * 26.6(C-2'), ** 22.3(C-4'), ** 20.1(C-1'(7')), *** 19.7(C-5'(6')). ***

*, **, *** vertauschbar

MS(70 eV, Proben temperatur: 60°C): m/e = 207(M⁺+1, 5 %), 206(M⁺, 40), 205(100), 204(36), 203(61), 202(50), 191(56), 190(56), 189(60), 179(37), 178(24), 165(50), 128(36), 115(42), 91(92), 90(85), 89(34).

C₁₆H₁₄ (206.3)

Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 93.07 H 6.58

1-(Tetracyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-4-en-3'yliden)-4-(cyclopenta-2,4-dienyliden)-
 (1Z/E,2E)-but-2-en (207a,b, Isomerengemisch)

5.0 g (75.8 mmol) Cyclopentadien werden bei 0 bis 5°C zu einer Lösung von 1.0 g (43 mmol) Natrium in 50 ml wasserfreiem Ethanol gegeben. Man kühlt auf -30°C ab und tropft innerhalb von 3 min eine Lösung von 1.5 g (9.5 mmol) 226a,b in 10 ml Ethanol zu. Man läßt innerhalb von 15 - 20 min auf 15°C kommen, gießt das intensiv rot gefärbte Gemisch auf Wasser und extrahiert dreimal mit je 50 ml Petrolether. Nach Trocknen des Extraktes über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. abgezogen und der Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule (bas., Akt. III, 40/3 cm) gereinigt. Zunächst verwendet man Petrolether(30/50) als Laufmittel, bis die rote Zone mit dem Fulven erscheint, die dann mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:1 eluiert wird. Der kristalline Rückstand wird in möglichst wenig Ligroin(100) aufgenommen und bei -60°C umkristallisiert. Nach Absaugen der Kristalle und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 760 mg (39 %) des Fulvens als rötlich-braunes, mikrokristallines Pulver, das bei -60°C unter Argon längere Zeit aufbewahrt werden kann. Das Isomerenverhältnis 207a/207b beträgt 0.8 : 1. Eine chromatographische Trennung beider Isomere sowie eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation konnte nicht erreicht werden. Schmp.: 124-125°C unter Argon in abgeschmolzener Kapillare; die Probe wurde bei 120°C eingetaucht und rasch aufgeheizt.

UV(Cyclohexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 367(\text{sh}, 36000), 383(58100), 406 \text{ nm}(58500).$
 (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 402 \text{ nm}.$

IR(KBr): 3100, 3020, 1575, 1460, 1380, 1330, 1175, 1110, 1080, 975, 910, 900, 765, 735, 720, 620 cm⁻¹.

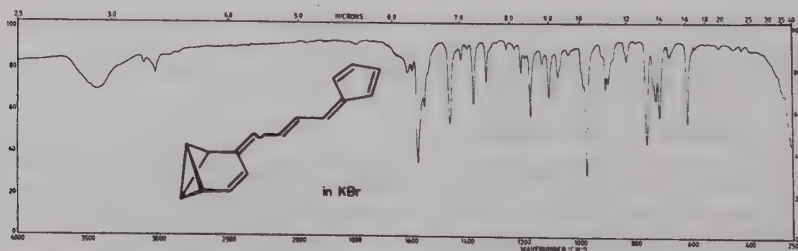


Abb. 89: IR-Spektrum von 207a,b.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 24, S. 68.

MS(70 eV, Probentemperatur: 80°C): m/e = 206(M^+ +1, 68 %), 205(78), 204(28), 203(49), 202(40), 201(5), 192(7), 191(43), 190(44), 189(44), 180(6), 179(24), 178(46), 177(8), 176(10), 166(8), 165(44), 164(6), 153(6), 152(18), 151(8), 141(19), 139(12), 129(13), 128(52), 127(18), 126(6), 116(13), 115(51), 103(9), 102(26), 101(11), 92(7), 91(86), 90(100), 89(40), 88(5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3)

Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.67 H 6.41

(E)-1-(Cyclohepta-2,4,6-trienyliden)-4-(cyclopenta-2,4-dienyliden)-but-2-en

(70b, E-Sesquifulvatrien)

a) Kondensation von 224 mit Cyclopentadien:

660 mg (10 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien werden bei 0 – 5°C zu einer Lösung von 50 mg (2.2 mmol) Natrium in 10 ml wasserfreiem Ethanol gegeben. Nach 10 min kühlt man auf – 10°C ab und fügt 158 mg (1 mmol) des Aldehyds 224 in 2 ml Ethanol zu. Anschließend rührt man unter Stickstoff bei – 5°C. Im DC läßt sich nach ca. 15 min kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Nach Zugabe von 200 ml Wasser extrahiert man fünfmal mit je 20 ml Ether, trocknet das Extrakt über Natriumsulfat (unter Argon) und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird in wenig Toluol aufgenommen und an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/2 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:3 als Laufmittel chromatographiert. Die rot gefärbte Zone wird unter Argon aufgefangen und auf ca. 10 ml eingeeengt. Das aus der auf – 30°C abgekühlten Lösung ausfallende fein-kristalline Produkt wird abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 68 mg (33 %) 70b in Form von dunkelvioletten, länglichen, rechteckigen Blättchen, die unter Argon bei – 60°C längere Zeit aufbewahrt werden können. Bei Raumtemperatur oder in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt rasche Umwandlung in unlösliche, polymere Produkte. Für die C/H-Analyse wird das Produkt noch zweimal aus Lignoïn(100) umkristallisiert. Schnmp. (Lignoïn(100)) im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon: 137–139°C (Zers.); die Probe wird bei 110°C eingetaucht und rasch aufgeheizt. Beim langsamen Erwärmen weisen die Kristalle keinen Schmelzpunkt auf. Ab 140–150°C wird die Probe fast farblos, ab 240°C färben sich die Kristalle zusehends dunkler. Das bei 150°C anfallende Produkt enthält keine monomolekularen Bestandteile.

b) Thermische Isomerisierung von 207a,b:

1.0 g (4.85 mmol) 207a,b wird in 20 ml wasserfreiem und mit Argon gesättigtem Acetonitril gelöst und 30 min lang bei 130°C thermolysiert und wie unter d) beschrieben aufgearbeitet. Man isoliert 320 mg (32 %, Rest Polymere) des Fulvalens 70b, das noch geringfügige Mengen an Ausgangsprodukt enthält.

Halbwertszeit (¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt) in CD₃CN bei 130°C: 5 min.

c) Photolyse von 207a,b:

0.5 g (2.4 mmol) 207a,b werden in 300 ml wasserfreiem und mit Stickstoff gesättigtem Aceton gelöst und mit pyrexgefiltertem Licht (Quecksilber-Hochdruckbrenner, 450 Watt) bestrahlt. Nach ca. 30 min läßt sich UV-spektroskopisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Chromatographisch (she. d)) isoliert man 115 mg (23 %) 70b.

Die nicht sensibilisierte Belichtung in Pentan mit durch Kupfernitrat-Lösung gefiltertem Licht ergibt vergleichbare Ausbeuten an 70b.

d) Thermische Isomerisierung von 230:

1.0 g (4.85 mmol) 230 wird in 20 ml wasserfreiem (mit Argon gesättigtem) Acetonitril gelöst, unter Schutzgas in ein Bonibenrohr eingeschmolzen und 1,5 h lang auf 130°C erhitzt. Polymere werden durch Filtration über eine Kieselgelsäule (4/3 cm, Methylencchlorid) entfernt und der Rückstand durch PSC unter Argon (Kieselgel, Ether/Pentan= 1:4) gereinigt. Aus der Zone mit R_F = 0.35-0.4 eluiert man 50 mg (5 %) weitgehend reines 70b. Die weitere, nicht separierte Zone (R_F = 0.4-0.45) enthält 15 mg (1.5 %) eines Substanzgemisches, das aus dem Edukt, 70b und zwei weiteren Komponenten (wahrscheinlich 231a,b) besteht.

In CD₃CN ermittelt man bei 130°C für 230 eine Halbwertszeit von 12 min (¹H-NMR-spektroskopisch).

UV: she. Abb. 29, S. 73 und Tab. 13, S. 74.

IR(KBr): 3090, 3010, 2980, 1590, 1575, 1530, 1520, 1505, 1450, 1370, 1250, 1195, 1175, 990, 975, 970, 900, 830, 755, 620, 535 cm⁻¹.

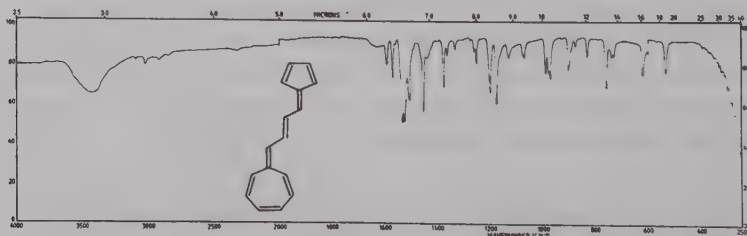


Abb. 90: IR-Spektrum von 70b.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 23, S. 67.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 144.7, 143.1, 141.8, 138.4, 135.8, 133.5, 133.0, 132.2$ (doppelte Intensität), $130.8, 130.1, 129.1, 128.8, 125.5, 125.0, 118.1$.

(Mangels noch nicht vorliegender selektiver Entkopplungsexperimente konnte noch keine Zuordnung getroffen werden.)

MS(70 eV, Proben temperatur: 80°C): $m/e = 207(\text{M}^+ + 1, 15\%), 206(\text{M}^+, 100), 205(76), 204(16), 203(30), 202(29), 191(26), 190(19), 189(29), 178(29), 165(20), 128(22), 115(16), 91(29), 90(60), 89(14)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3)

Ber. C 93.16 H 6.84

Gef. C 92.88 H 6.87

(E)-4-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-but-2-ensäuremethylester (235)

9.4 g (50 mmol) des Esters 215 und 3.0 g (2.6 mmol) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (117, 147) werden in 80 ml Chloroform gelöst und unter Stickstoff rückfließend gekocht. Innerhalb von 2–3 h erfolgt vollständiger Umsatz ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule (40/5 cm) mit Methylenchlorid als Laufmittel. Nach der mit der Lösungsmittelfront laufenden Zone (Katalysator) eluiert man 7.6 g (81 %) des Esters 215 als farbloses Öl, das im Kühlschrank erstarrt. Umkristallisieren aus Pentan bei -30°C ergibt analysenreine, farblose Blättchen, die bei 54°C schmelzen.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 280 \text{ nm} (26100)$.

IR(KBr): 3020, 2940, 1715, 1665, 1550, 1615, 1435, 1350, 1320, 1255, 1200, 1180, 1130, 1070, 1010, 985, 870, 850, 830, 730, 645, 555, 510, 400 cm^{-1} .

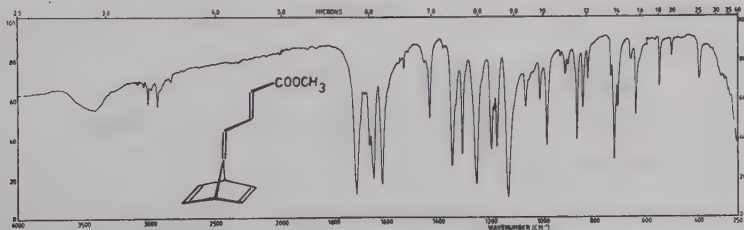


Abb. 91: IR-Spektrum von 235.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 26, S. 72.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 25\text{ MHz})$: $\delta = 177.9(\text{C-7}')$, $167.7(\text{C-1})$, $142.1(\text{C-3}'(5'))^*$, $141.5(\text{C-2}'(6'))^*$, $141.8(\text{C-3})$, $117.1(\text{C-2})$, $94.4(\text{C-4})$, $52.9(\text{C-1}')$, $48.9(\text{C-4}')$, $51.3(\text{OCH}_3)$.
* vertauschbar

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2)

Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.42 H 6.30

(E)-4-(Bicyclo[2.2.1]heptan-2,5-dien-7-yliden)-but-2-enol (236)

Zu einer auf -30°C gekühlten Suspension von 0.38 g (10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether tropft man unter Stickstoff 1.88 g (10 mmol) 235 in 10 ml Ether innerhalb von 10 min zu. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur kühlt man erneut auf -30°C ab und tropft vorsichtig 10 ml 10 %-ige Natronlauge zu. Anschließend extrahiert man die wäßrige Phase mit 100 ml Ether (Phasenbildung ist nur durch Zentrifugieren erreichbar), trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Man erhält 1.42 g (89 %) 236 als farbloses Öl, das für die weitere Umsetzung ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt werden kann. Reines Produkt erhält man durch PSC unter Argon (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, $R_F = 0.5$).

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 242\text{ nm}$ (25200).

IR(Film): 3350, 3060, 3000, 2910, 2860, 1680, 1530, 1300, 1180, 1080, 1060, 990, 960, 840, 825, 730, 705, 685, 620 cm^{-1} .

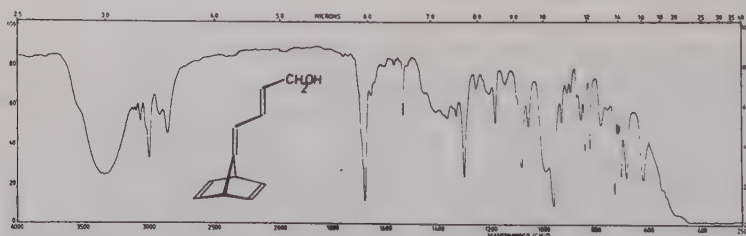
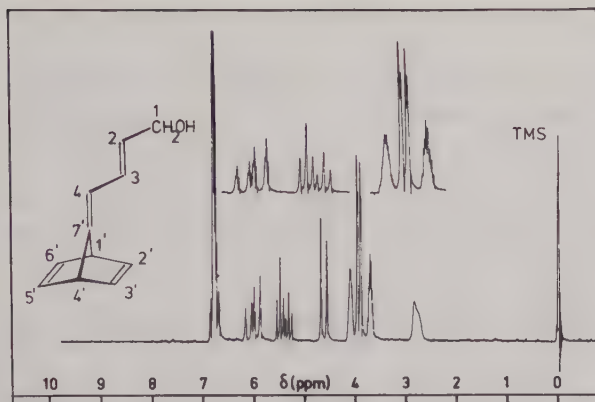


Abb. 92: IR-Spektrum von 236.



$\delta = 6.82(\text{mc}, 2'(6'), 3'(5')\text{-H}),$
 $6.06(\text{ddt}, 3\text{-H}),$
 $5.45(\text{dt}, 2\text{-H}),$
 $4.67(\text{d}, 4\text{-H}),$
 $4.15(\text{mc}, 1'\text{-H}),$
 $3.90(\text{dd}, 1\text{-H}),$
 $3.74(\text{mc}, 4'\text{-H}),$
 $2.80(\text{br. s}, \text{OH}).$

$J_{1,2} = 6, J_{2,3} = 15.5,$
 $J_{3,4} = 10.5,$
 $J_{1,3} = 1.5 \text{ Hz}.$

Abb. 93: ^1H -NMR-Spektrum von 236 (CCl_4 , 90 MHz).

(E)-4-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-but-2-enal (227)

1.6 g (10 nmol) des Alkohols 236 werden in 100 ml wasserfreiem Ether gelöst, mit 8.0 g (92 nmol) Braunstein versetzt und 14 h lang unter Argon intensiv gerührt. Die anorganischen Salze werden abfiltriert und gründlich mit Ether gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.5 g eines leicht gelb gefärbten Öls, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Das Produkt ist nur geringfügig verunreinigt. Umkristallisieren aus Ether bei -60°C ergibt 1.2 g (78 %) des Aldehyds als analysenreine, farblose Blättchen.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 297 \text{ nm} (31500).$

IR(KBr): 3060, 3000, 2800, 1665, 1630, 1620, 1330, 1300, 1230, 1165, 1130, 1115, 1070, 1010, 960, 875, 850, 830, 760, 700, 640, 600 cm^{-1} .

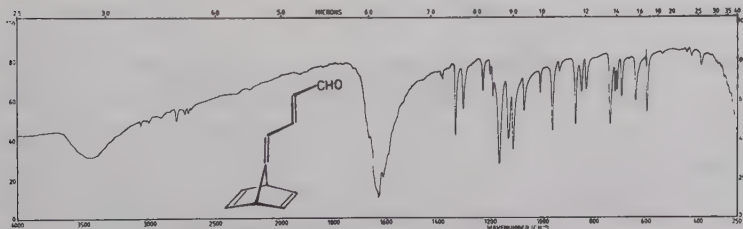


Abb. 94: IR-Spektrum von 227.

$^1\text{H-NMR}$: sieh. Abb. 27, S. 72.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25 MHz): δ = 193.3(C-1), 178.9(C-7'), 149.7(C-3), 142.0(C-3'(5')), * 141.2(C-2'(6')), * 128.9(C-2), 95.0(C-4), 52.8(C-1'), 48.7(C-4'). * vertauschbar

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2)

Ber. C 83.51 H 6.37

Gef. C 83.42 H 6.45

(E)-1-(Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-yliden)-4-(cyclopenta-2,4-dienyliden)-
but-2-en (237)

Zu einer Lösung von 30 mg (1.3 mmol) Natrium in 10 ml wasserfreiem Ethanol gibt man bei $0-5^\circ\text{C}$ 660 mg (10 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien. Bei -15°C tropft man anschließend 316 mg (2 mmol) des Aldehyds 227, in wenig Ethanol gelöst, zu. Es tritt sofort eine intensive Rotfärbung ein. Unter Stickstoff rührt man 1 h bei $0-3^\circ\text{C}$. Anschließend wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Der schmierige, braunrote Rückstand wird in wenig Ether aufgenommen und an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:4 als Laufmittel chromatographiert. Am Säulenkopf bleiben größere Mengen an braunen, polymeren Produkten zurück. Die rote Zone wird unter Argon aufgefangen und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man erhält ca. 200 mg eines feinkristallinen Produkts. Unkristallisieren aus ca. 5 ml Pentan (-60°C , 24 h) ergibt 173 mg (42 %) 237 in Form feiner, tiefroter Nadeln, die bei $87-88^\circ\text{C}$ (Zers.) schmelzen.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 365 nm (52500).

IR(KBr): 3010, 3000, 1660, 1640, 1590, 1460, 1380, 1330, 1300, 1275, 1180, 1070, 975, 900, 845, 760, 730, 705, 685, 615 cm^{-1} .

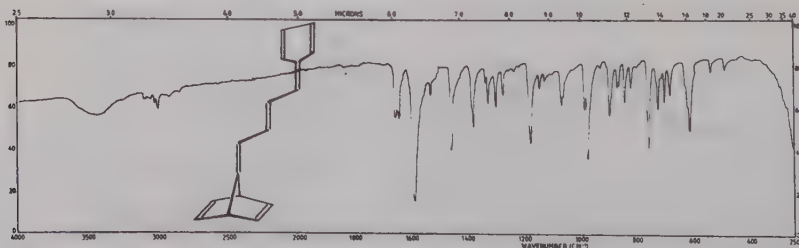


Abb. 95: IR-Spektrum von 237.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 28, S. 72.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ = 175.4(C-7'), 143.9(C-1''), 142.5(C-3'(5')), * 141.7 (C-2'(6')), * 138.3(C-4), 137.5(C-2), 126.6(C-3), 118.2(C-2''), 132.1(C-3''), 130.7 (C-4''), 125.1(C-5''), 96.7(C-1), 53.0(C-1'), 48.9(C-4'). * vertauschbar

MS(70 eV, Probentemperatur: 70°C): m/e = 207($M^+ + 1$, 13 %), 206(M^+ , 81), 205(85), 204(24), 203(39), 202(32), 191(34), 190(33), 189(36), 179(36), 178(43), 165(39), 128(30), 115(26), 91(60), 90(100), 89(24).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.3)	Ber.	C 93.16	H 6.84
	Gef.	C 93.26	H 6.57

Photolyse von 70b

a) Im Vakuum mehrmals entgaste Lösungen von 70b in Cyclohexan bzw. Benzol (ca. 5mg/ 10 ml) werden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (450 Watt) in einem Abstand von 5 cm bestrahlt. Durch Pyrexglas und Kupfernitrat-Lösung werden die kurzwelligen Strahlungsanteile der Lichtquelle weggefiltert (intensivste durchgelassene Linie bei 405 nm). In Zeitabständen von 1 h werden Proben entnommen und HPL-chromatographisch untersucht (Kieselgel, Cyclohexan, UV-Detektor: 460 nm). Nach ca. 14 h sind 90 % des Edukts zerstört. Dem HPL-Chromatogramm entnimmt man ein neues Produkt (λ_{max} = 460 nm) mit geringfügig kürzerer Retention; es handelt sich wahrscheinlich um 70a. Das Verhältnis der Peakflächen 70a : 70b (nach 14 h) beträgt ca. 3: 100.

b) Bei der sensibilisierten Belichtung von 70b in Aceton (Pyrexfilter, ca. 5 mg/ 10 ml) sind nach 5 h 90 % des Edukts zerstört. Das Verhältnis der Peakflächen 70a : 70b ist nach dieser Zeit ähnlich wie bei der nicht sensibilisierten Belichtung.

Thermolyse von 70b

Ca. 5 mg 70b werden in 0.4 ml CDCl_3 bzw. CD_3CN (über bas. Aluminiumoxid, Akt. I, filtriert) gelöst, in ein NMR-Röhrchen überführt, mehrmals entgast und im Vakuum ab= geschmolzen. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit von 70b (in beiden Lösungsmitteln) beträgt: 85 min (80°C) und 17 min (130°C). Während der Thermolyse konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) keine definierten Signale von neu entstandenen Produkten ausgemacht werden.

In UV-Konzentration (ca. 0.1 mg/ 10 ml, CCl_4 , 80°C) beträgt die Halbwertszeit von 70b 130 min. Hinweise auf neue, definierte Produkte können nicht erhalten werden.

7-(3 -Dihydroazulenyl-propenyliden)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,2'',3''-tetra-carbonsäuremethylester * (239a,b, Isomerengemisch) und 7-(3 -Azulenyl-propenyliden)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3,2'',3''-tetracarbonsäuremethylester * (240)

100 mg (0.49 mmol) 70b werden in 2.0 g (14 mmol) Acetylendicarbonsäure gelöst und unter Argon 3 h lang auf 80°C erwärmt. Überschüss. ADM wird im Ölpumpenvakuum (10^{-4} Torr) entfernt und der dunkelrote Rückstand durch PSC (Kieselgel, Benzol/Essig= ester =8:2, $R_F = 0.5$) gereinigt. Man erhält 86 mg (35 %, Rest Polymere) 239a,b als Isomerengemisch in Form eines zersetzlichen, orange gefärbten Öls.

80 mg (0.16 mmol) des Adduktes 239a,b werden in 10 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 2.0 g (23 mmol) Braunstein unter intensivem Rühren und Schutzgas rückfließend gekocht. Nach 3 h zentrifugiert man die anorganischen Salze ab und wäscht diese noch zweimal mit ca. 10 ml Essigester. Aus dem Rückstand isoliert man durch PSC (Kieselgel, Essigester/Benzol=1:1, $R_F = 0.5$) 33 mg (41 %, bez. auf 239a,b, Rest Polymere) des Azulens 240 als dunkelgrünes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

239a,b:

IR(Film): 3000, 2965, 2845, 1870, 1730, 1630, 1435, 1320, 1260, 1140, 1065 cm^{-1} .

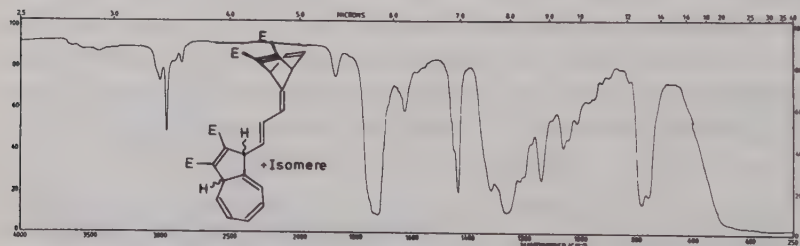


Abb. 96: IR-Spektrum von 239a,b.

¹H-NMR: siehe Abb. 30, S. 76.

240:

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 233(22300), 280(24000), 290(sh, 26200), 310(31500), 365 (sh, 7600), 400(sh, 5700), 590 nm (620).

Absorptionsbeginn bei ca. 750 nm.

* Abweichend von der IUPAC-Nomenklatur wurde dem Bicycloheptadienteil die höhere Priorität zugeordnet.

IR(Film): 3000,2960,2845,1725,1700,1620,1590,1545,1440,1420,1390,1245,1200,1170, 1100,1070,1045,945,780,730 cm^{-1} .

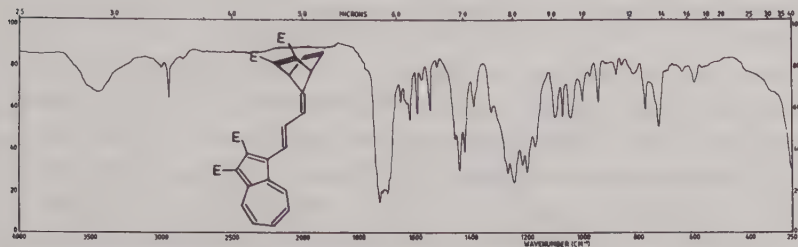


Abb. 97: IR-Spektrum von 240.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 31, S. 77.

MS(70eV, Probentemperatur: 80°C): $m/e = 489(\text{M}^+ + 1, 5\%), 488(\text{M}^+, 62), 487(43), 486(20), 485(18), 473(55), 472(47), 458(65), 457(76), 452(58), 451(21), 426(39), 346(58), 345(28), 235(43), 233(71), 196(81), 194(100)$.

Gasphasenpyrolysen von 70b, 207a,b und 230

Beschreibung der Pyrolyseapparatur: she. S. 133.

70b: 300 mg (1.45 mmol) 70b werden bei 500°C unter einem Druck von 10^{-3} Torr pyrolysiert. (Weitere experimentelle Details: she. S 133.) Die Probe wird durch ein elektrisch beheiztes, halbseitig geschlossenes Keramikrohr (Innentemperatur: 150°C , die langsam auf 180°C erhöht wird) verdampft. Nach beendeter Pyrolyse lassen sich 180 mg nicht verdampfbares, hochmolekulares Edukt mit einem langen Spatel aus dem Quarzrohr entfernen. In der Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) weist man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Benzol nach. Das Pyrolysat wird mit Methylenchlorid aus der Apparatur gespült, über eine kurze Kieselgelsäule (2/2 cm, Methylenchlorid) von polymerem Material abgetrennt und das blau gefärbte Eluat vorsichtig i. Vak. eingengt. Der kristalline Rückstand wird durch Sublimation (50°C , 100 Torr) gereinigt. Man erhält 31 mg (18 %; 50%, bez. auf verdampftes Edukt) Azulen, dessen Identität durch $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Spektroskopie sowie durch den Schmelzpunkt (98°C) überprüft wurde.

207a,b: 280 mg (1.36 mmol) 207a,b werden wie oben beschrieben pyrolysiert und aufgearbeitet. In der Kühlfalle läßt sich Benzol nachweisen. Nicht verdampfbarer Rückstand: 170 mg. Ausbeute an Azulen: 30 mg (17 %; 44 %, bez. auf verdampftes Edukt).

230: 200 mg (0.97 mmol) 230 werden pyrolysiert (she. oben). Nachweis von Benzol in der Kühlfalle. Nicht verdampfbarer Rückstand: 110 mg. Ausbeute an Azulen: 19 mg

(15 %; 38 %, bez. auf verdampftes Edukt).

3-Propinyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol (245)

In einen über freier Flamme ausgeheizten und im Stickstoffstrom abgekühlten Kolben gibt man 3.0 g (0.13 mol) Magnesiumspäne, 200 mg Quecksilber(II)-Chlorid und 100 ml wasserfreien Ether. Unter raschem Rühren tropft man 14.3 g (0.12 mol) frisch destilliertes Propargylbromid in 30 ml Ether innerhalb von ca. 1 h so zu, daß die Innentemperatur 20°C nicht überschreitet (152). Man rührt noch 1 h bei 0 – 5°C und tropft dann bei –30 bis –40°C 10.6 g (0.1 mol) Quadricyclanon (151) in 50 ml Ether zu. Nachdem die Temperatur langsam auf 10°C angestiegen ist (ca. 0.5 h), gießt man 100 ml einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung hinzu. Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Ether extrahiert, das Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Ether aufgenommen. Aus der auf –60°C gekühlten Lösung kristallisieren innerhalb von 4 d 11.5 g (79 %) 245 als feine, farblose Nadeln, die bei 57–58°C schmelzen.

IR(KBr): 3400, 3280, 3035, 2920, 2115, 1355, 1225, 1210, 1105, 1080, 1045, 995, 920, 880, 765, 730, 685, 650, 625, 550 cm⁻¹.

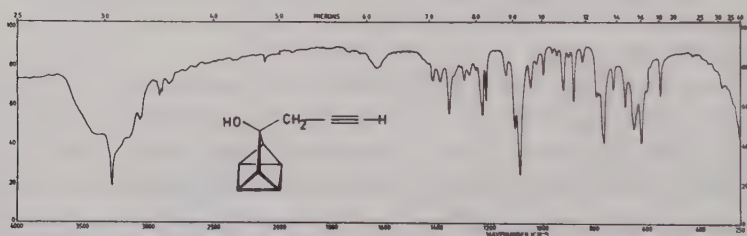


Abb. 98: IR-Spektrum von 245.

¹H-NMR: siehe Abb. 32, S. 80.

¹³C-NMR(CDCl₃, 25 MHz): δ=87.2(s, C-3), 81.7(d, C-2'), 70.1(d, C-3'), 32.0(d, C-2(4)), 27.2(t, C-1'), 16.6(d, C-1(5)), * 16.0(d, C-6(7))* . * vertauschbar

C₁₀H₁₀O (146.2)

Ber. C 82.16 H 6.90

Gef. C 82.00 H 6.65

3-Propynyliden-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (246)

500 mg (3.4 mmol) des Alkohols 245 werden in 5 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Stickstoff auf -30°C abgekühlt. Unter Rühren tropft man 700 mg (4.3 mmol) Phosphoroxichlorid (155b) in 1 ml Pyridin so zu, daß die Innentemperatur unterhalb von -10°C bleibt. Man rührt noch 10 min bei dieser Temperatur, gießt das Gemisch in 30 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 10 ml Methylenchlorid. Nach Trocknen über Na-Sulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Pyridin im Ölpumpenvakuum entfernt. PSC (Kieselgel, CCl_4 , $R_F \approx 0.7-0.8$) ergibt 127 mg (29 %) 246 als farbloses Öl, das nach kurzer Zeit erstarrt (Schmp.: 47°C). Für die C/H-Analyse wird das Produkt sublimiert (10^{-2} Torr, 40°C).

IR(KBr): 3440, 3280, 3175, 2920, 2850, 2085, 1645, 1355, 1070, 990, 910, 870, 840, 790, 745, 690, 675, 660, 590 cm^{-1} .

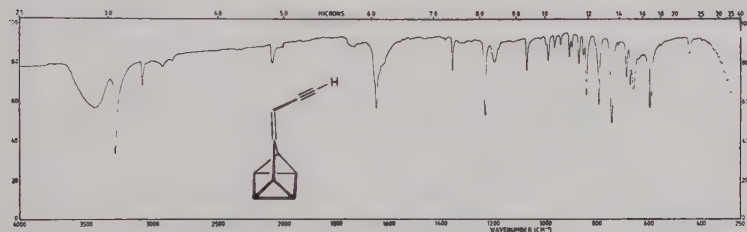


Abb. 99: IR-Spektrum von 246.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 33, S. 80.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 25\text{ MHz})$: $\delta = 165.9(\text{C-3}), 95.2(\text{C-1}'), 82.5(\text{C-2}'), 76.5(\text{C-3}'), 25.7(\text{C-2}), 24.2(\text{C-4}), 20.3(\text{C-1(7)}), * 20.1(\text{C-5(6)}). *$ * vertauschbar

C_{10}H_8 (128.2)	Ber.	C 93.71	H 6.29
	Gef.	C 93.52	H 5.98

4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-but-2-insäuremethylester (249)

Zu 128 mg (1 mmol) 246 in 5 ml wasserfreiem THF gibt man unter Rühren und Stickstoff bei -50°C 1.7 mmol Methylolithium (1 ml einer 1.7 mol. Lösung in Ether). Man läßt die Lösung für 5 min auf -10°C kommen, kühlt erneut auf -50°C ab und fügt 380 mg (4 mmol) Chlorameisensäuremethylester (155c) in einer Portion zu. Die Temperatur steigt auf -20°C an. Man rührt 15 min bei dieser Temperatur und läßt anschließend auf Raum-

temperaturkommen. Nach weiteren 15 min gießt man in 20 ml Eiswasser, schüttelt mit 20 ml Methylenchlorid aus, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Solvens i. Vak.. Der gelbe Rückstand wird durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid, $R_F = 0.5$) gereinigt. Man erhält 115 mg (62 %) des Esters 249 als farbloses Öl.

IR(Film): 3070,3000,2950,2840,2190,1705,1640,1435,1365,1295,1260,1230,1100, 1065,970,900,860,855,825,805,745,675 cm^{-1} .

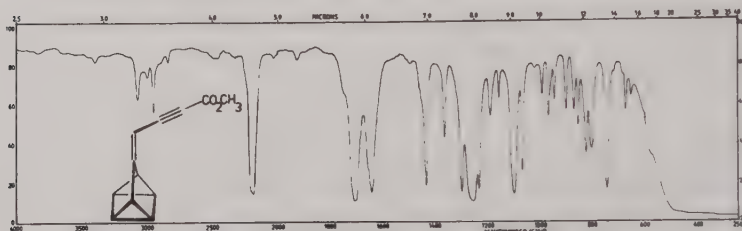
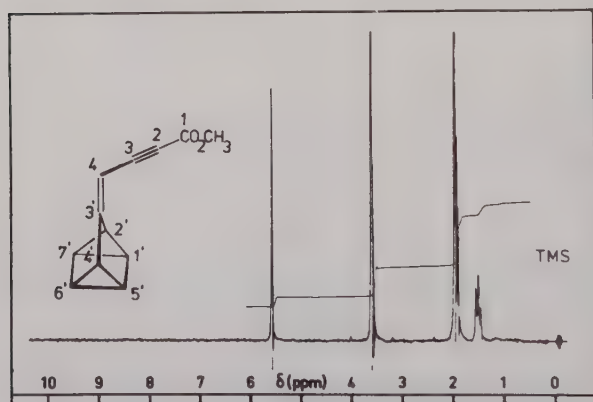


Abb. 100: IR-Spektrum von 249.



$\delta = 5.68(\text{s}, 4\text{-H}),$
 $3.70(\text{s}, \text{COOCH}_3),$
 $2.15\text{--}1.95(\text{m}, 1'(7')),$
 $2', 5'(6')\text{-H}),$
 $1.60(\text{mc}, 4'\text{-H}).$

Abb. 101: ^1H -NMR-Spektrum von 249 (CCl_4 , 90 MHz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.2)

Ber. C 77.40 H 5.41

Gef. C 77.83 H 5.69

4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-but-2-inol (248)

Zu 1.28 g (10 mmol) 246 in 10 ml wasserfreiem THF tropft man unter Rühren und Stickstoff bei -50°C 13.6 mmol Methylolithium (8.0 ml einer 1.7 mol. Lösung in Ether). Man erwärmt auf 10°C und gibt nach beendeter Methanentwicklung (ca. 10 min) 1.0 g (33 mmol) Paraformaldehyd (157) zu. Anschließend wird 1 h lang unter Rühren rückfließend erhitzt, das Gemisch in 50 ml Eiswasser gegossen und dreimal mit je 30 ml Ether extra=hiert. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und der Ether i. Vak. ent=fernt. Man erhält 1.4 g eines gelb-braunen Rückstands. PSC (Kieselgel, Ether/Petrol=ether(30/50) = 1:1, $R_F = 0.4$) ergibt 0.7 g (44 %) des Alkohols 248 als leicht gelb ge=färbtes, instabiles Öl. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Produkt weitgehend sauber. Auf eine Analyse und auf die Darstellung eines kristallinen Derivats wurde verzichtet.

IR(Film): 3350, 3035, 2920, 2860, 2200, 1660, 1365, 1230, 1160, 1150, 1010, 900, 870, 800.
770, 745 cm^{-1} .

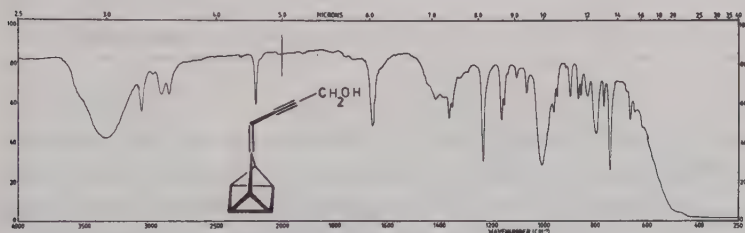


Abb. 102: IR-Spektrum von 248.

$^1\text{H-NMR}$: sieh. Abb. 34, S.80.

4-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-yliden)-but-2-inal (208)

5.0 g (36 mmol) des Alkohols 248 werden in 250 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit 50.0 g (575 mmol) Braunstein unter Argon intensiv gerührt. Nach 2 h wird der Braunstein abzentrifugiert und zweimal mit je 200 ml Aceton gewaschen. Man zieht das überschüss. Lösungsmittel i. Vak. ab und erhält 5.5 g eines zähen, braunen Rückstands. Bei der Säulenchromatographie an Kieselgel (30/5 cm), mit Ether/Petrolether(30/50) = 4:3 als Laufmittel eluiert man zunächst 0.8 g nicht umgesetztes 248 und anschließend 1.9 g (39%; 46%, bez. auf umgesetztes Edukt) des Aldehyds 208 als gelbes, leicht zer=setzliches Öl, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum relativ sauber ist. Ein 2,4-Dinitrophenylhydra=zon konnte nicht dargestellt werden. Auf eine C/H-Analyse wurde verzichtet. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit von 208 (ca. 10 mg/0.4 ml CD_3CN) bei 130°C beträgt ca. 8 min.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$.

IR(Film): 3080, 2850, 2160, 1655, 1625, 1385, 1230, 1175, 990, 950, 900, 840, 805, 745, 675, 650 cm^{-1} .

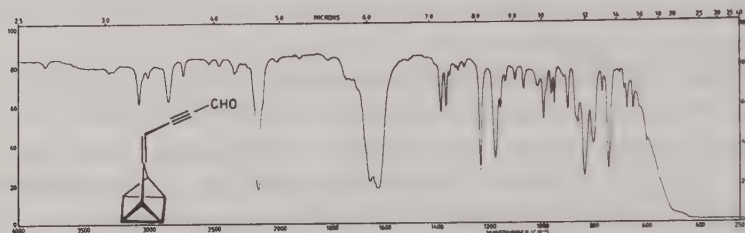


Abb. 103: IR-Spektrum von 208.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 35, S. 81.

1-(Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-yliden)-4-(cyclopenta-2,4-dienyliden)-
but-2-in (250)

Zu einer Lösung von 100 mg (4.4 mmol) Natrium in 20 ml wasserfreiem Ethanol gibt man bei 0–5°C 1.2 g (18 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien. 20 min später tropft man 250 mg (1.6 mmol) des Aldehyds 208, gelöst in 2 ml Ethanol, zu. Nach 30–45 min. Rühren unter Stickstoff bei 5°C ist durch DC-Kontrolle kein Aldehyd mehr nachweisbar. Das Lösungsmittel wird an der Ölpumpe abgezogen, der braune Rückstand in wenig Ether aufgenommen und an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/2 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:3 als Laufmittel gereinigt. Am Säulenkopf bleiben größere Mengen an polymerem Material zurück. Die rote Zone wird unter Schutzgas aufgefangen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 170 mg eines feinkristallinen Pulvers, das in 2 ml Pentan aufgenommen wird. Bei –60°C scheiden sich innerhalb von 12 h 140 mg (43 %) des Fulvens 250 als feine, hellrote Nadeln ab, die bei schnellem Aufheizen im abgeschmolzenen Röhrchen (unter Schutzgas) bei ca. 135°C (Zers.) schmelzen. Bei langsamerem Erhitzen verkohlt die Substanz ohne erkennbaren Schmelzvorgang.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 230(13200), 285(\text{sh}, 11700), 302(12500), 364 \text{ nm} (23600)$.

IR(KBr): 3055, 2145, 1640, 1585, 1460, 1365, 1225, 1200, 1065, 975, 890, 860, 830, 790, 755, 735, 610 cm^{-1} .

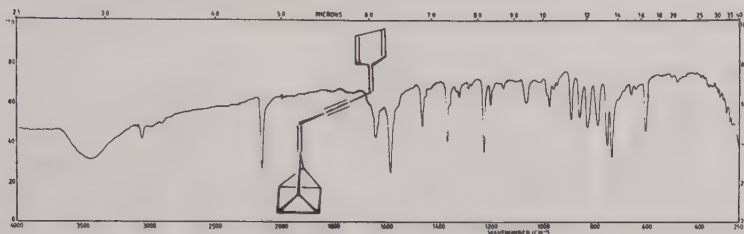


Abb. 104: IR-Spektrum von 250.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 36, S. 81.

MS(70 eV, Probertemperatur: 80°C): $m/e = 205(\text{M}^+, 8\%), 204(\text{M}^+, 48), 203(41), 202(10), 201(12), 200(8), 189(5), 178(6), 177(8), 176(12), 165(3), 152(4), 151(4), 139(5), 126(4), 101(4), 91(4), 89(4)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ (204.3)

Ber. C 94.08 H 5.92

Gef. C 94.01 H 6.00

4-(Cyclohept-1,3,6-trienyl)-but-2-inal-diethylacetal (255)

3.85 g (30 mmol) Propinaldiethylacetal(161a) werden in eine Lösung von Ethylmagnesiumbromid (aus 3.9 g (36 mmol) Ethylbromid und 1.0 g (41 mmol) Magnesium) in 30 ml THF getropft. Nach 20 min wird die überstehende Lösung unter Schutzgas von überschüss. Magnesium abdekantiert. Man gibt 200 mg (2.0 mmol) Cu(I)-Chlorid zu und rührt 30 min lang. Anschließend fügt man 3.7 g (20 mmol) 3-Brommethylcyclohept-1,3,5-trien (160) zu und kocht unter Rühren 1 h lang rückfließend. Die hellbraune Lösung wird in 100 ml einer wäßrigen, gesättigten Lösung von $\text{NaCN}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1:3) gegossen und dreimal mit 30 ml Ether extrahiert. Man trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der braune Rückstand wird an Kieselgel (30/3 cm, Methylenchlorid) chromatographiert. Man eluiert 3.1 g (67 %) 255 als farbloses Öl. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Produkt mit dem isomeren 4-(Cyclohept-1,3,5-trienyl)-but-2-inal-diethylacetal verunreinigt. Eine DC-Trennung war nicht möglich.

IR(Film): 3020,2970,2920,2880,2230,1625,1480,1440,1430,1390,1355,1330,1290,
1150,1110,1075,1045,1005,910,780,710,645 cm^{-1} .

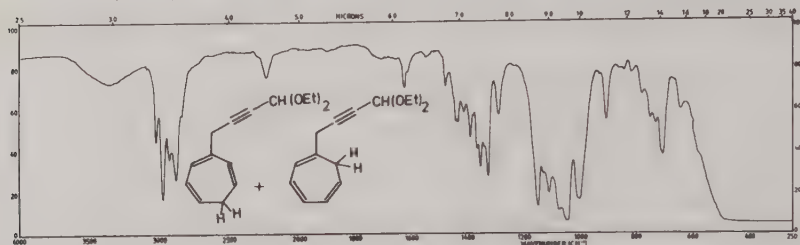


Abb. 105: IR-Spektrum von 225.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 37, S. 83.

4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-but-2-ynol-tetrahydropyranylether (256)

Zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid (aus 3.9 g (36 mmol) Ethylbromid und 1.1 g (45 mmol) Magnesium) in 40 ml THF tropft man 4.0 g (30 mmol) Propargyltetrahydropyranylether (161b). Man rührt 10 min und dekantiert die überstehende Lösung (unter Stickstoff) von nicht umgesetztem Magnesium ab. Anschließend gibt man 400 mg (4.0 mmol) Cu(I)-Chlorid zu und rührt 15 min lang intensiv. Man fügt 3.7 g (20 mmol) 254 (160) zu und kocht unter Rühren 30 min lang rückfließend. Das Gemisch wird in 200 ml einer gesättigten Lösung von $\text{NaCN}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1:3) gegossen, zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert, das Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem braunen Rückstand entfernt man bei 10^{-2} Torr auf dem Wasserbad überschüss. Propargyltetrahydropyranylether. Säulenchromatographie (Kieselgel, 20/4 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:2) ergibt 0.4 g nicht umgesetztes 254 (1. Fraktion) und 3.4 g 256 (70 %; 78 %, bez. auf umgesetztes 254) als farbloses Öl. Es handelt sich um ein Isomerengemisch. Das Isomerenverhältnis wird durch das Edukt 254 vorgegeben, das ebenfalls nicht isomerenrein ist. Die Hauptkomponente ist 4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-but-2-ynol-tetrahydropyranylether. Eine DC-Trennung war nicht möglich.

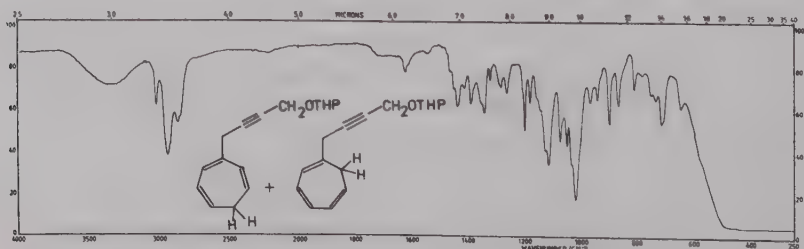
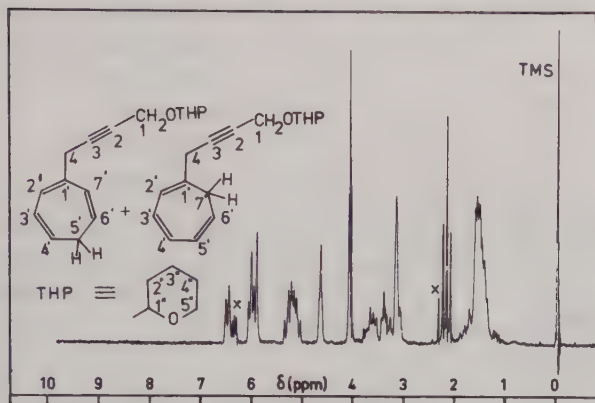


Abb. 106: IR-Spektrum von 256.

IR(Film): 3020, 2940, 2860, 1620, 1440, 1390, 1340, 1320, 1280, 1260, 1200, 1180, 1130, 1115, 1075, 1050, 1020, 970, 940, 900, 870, 810, 715 cm^{-1} .



$\delta = 6.55(\text{d}, 2'-\text{H}),$
 $6.15-5.93(\text{m}, 3', 7'-\text{H}),$
 $5.43-5.09(\text{m}, 4', 6'-\text{H}),$
 $4.70(\text{mc}, 1''-\text{H}),$
 $4.12(\text{t}, 1-\text{H}),$
 $3.87-3.11(\text{m}, 5''-\text{H}),$
 $3.21(\text{mc}, 4-\text{H}),$
 $2.21(\text{t}, 5'-\text{H}),$
 $1.90-1.30(\text{m},$
 $2'', 3'', 4''-\text{H}).$

$J_{1,4} = 1.7, J_{2',3'} = 5.5,$

$J_{4',5'} = 6.3$

$J_{5',6'} = 6.3 \text{ Hz.}$

x Signale des

1,3,5-Isomeren.

Abb. 107: ^1H -NMR-Spektrum von 256 (CCl_4 , 90 MHz).

4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-but-2-inol (257)

4.9 g (20 mmol) des Tetrahydropyranylethers 256 werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 0.5 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 30 min gießt man in 100 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung, extrahiert dreimal mit je 30 ml Ether, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Säulenchromatographische Reinigung des gelben Rückstands (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 3:2) liefert 2.3 g (72 %) des Alkohols 257 als farbloses Öl. Auf der Säule werden gelbe Polymere zurückgehalten. Das Produkt ist weitgehend isomerenrein.

IR(Film): 3350, 3020, 2960, 2870, 2830, 2220, 1620, 1490, 1430, 1410, 1390, 1290, 1145, 1125, 1100, 1055, 1005, 735, 720, 650 cm^{-1} .

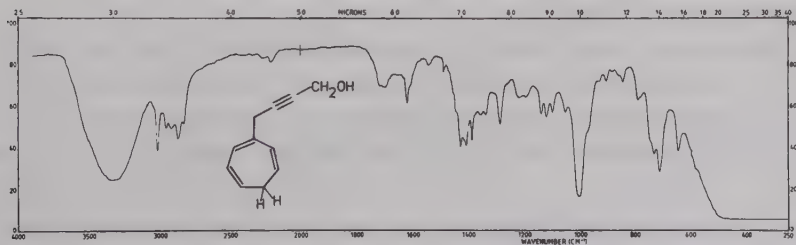
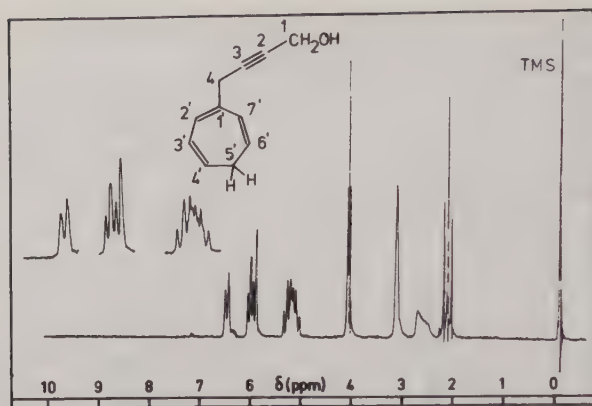


Abb. 108: IR-Spektrum von 257.



$\delta = 6.60(d, 2'-H),$
 $6.22-5.95(m, 3', 7'-H),$
 $5.50-5.15(m, 4', 6'-H),$
 $4.18(t, 1-H),$
 $3.22(mc, 4-H),$
 $2.75(br. s, OH),$
 $2.21(t, 5'-H).$
 $J_{2',3'} = 6, J_{4',5'} = 6.5,$
 $J_{5',6'} = 6.5, J_{1,4} = 2.0,$
 $J_{3',4'} = 9, J_{6',7'} = 9 \text{ Hz}.$

Abb. 109: 1H -NMR-Spektrum von 257 (CCl_4 , 90 MHz).

4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-but-2-inal (253)

a) Spaltung des Acetals 255:

200 mg (0.86 mmol) 255 werden in 15 ml Aceton gelöst und mit 3 Tropfen konz. Salz-
säure versetzt. Nach 20 min gießt man auf 50 ml einer 5 %-igen Natriumhydrogencarbo-
nat-Lösung und extrahiert zweimal mit je 10 ml Methylenchlorid. Man trocknet kurz über
Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Es fallen 70 mg (51 %) 253 an als
gelb-braunes, leicht zersetzliches Öl. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt noch beträchtliche
Mengen an Verunreinigungen; außerdem ist das 1,3,5-Isomere vorhanden. Die chroma-
tographische Reinigung des Aldehyds ist mit starken Ausbeuteverlusten verbunden.
Nach der Chromatographie (Kieselgel, 10/2 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 2:1) er-
hält man 28 mg (20 %) 253 als zunächst gelbstichiges, sich aber rasch braun verfärbendes
Öl. Ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte weder in Ethanol/Schwefelsäure noch in
Pyridin als Lösungsmittel erhalten werden.

b) Oxidation des Alkohols 257:

300 mg (1.88 mmol) 257 werden in 20 ml Aceton gelöst und zusammen mit 3.5 g (40 mmol)
Braunstein 12 h lang unter Argon gerührt. Der Braunstein wird abzentrifugiert und
zweimal mit 20 ml Aceton gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man
253 als leicht braun gefärbtes, sich rasch zersetzendes Öl. Rohausbeute: 110 mg (34 %).

IR(Film): 3020, 2970, 2925, 2195, 1665, 1495, 1450, 1430, 1410, 1390, 1125, 1050, 830, 785, 755, 740, 715 cm^{-1} .

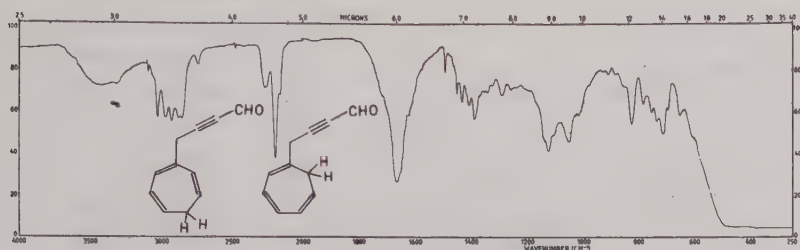


Abb. 110: IR-Spektrum von 253.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 38, S. 83.

3-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäuremethylester (265)

11.4 g (100 mmol) 4-Hydroxitetrolsäuremethylester* (161) und 8.0 g (121 mmol) Cyclopentadien werden im Bombenrohr 3.5 h lang auf 120°C erhitzt. Destillation des schwach braun gefärbten Produkts über eine 10 cm - Vigreuxkolonne ergibt 15.2 g (79 %) 265 als farbloses, viskoses Öl, das bei 89-92°C (10⁻² Torr) übergeht und 4.2 g eines nicht destillierbaren, braun-schwarzen Rückstands. Zur Charakterisierung reinigt man das Produkt durch PSC (Kieselgel, Ether/Pentan= 3:2, R_F = 0.4).

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 268 nm (2400).

IR(Film): 3400, 2945, 1705, 1640, 1555, 1435, 1290, 1250, 1240, 1190, 1170, 1100, 1065, 770, 710 cm^{-1} .

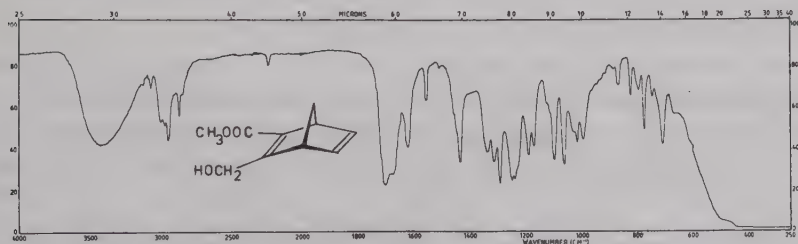
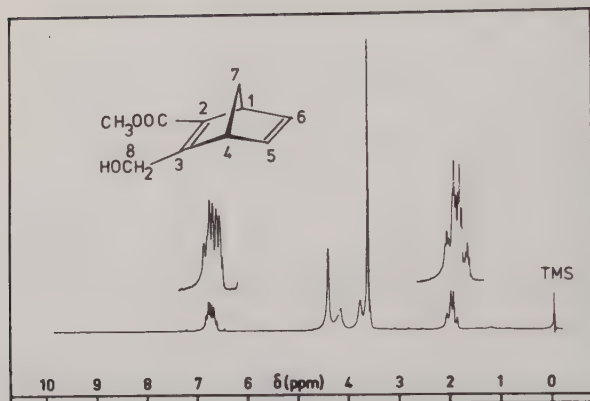


Abb. 111: IR-Spektrum von 265.

* Unangenehme physiologischen Eigenschaften (starke Hautreizungen, Kopfschmerzen).



δ = 6.95–6.67(m, 5, 6-H),
 4.48(br. s, 8-H),
 4.25(br. s, OH),
 3.85(mc, 4-H)^x,
 3.70(mc, 1-H)^x,
 3.70(s, COOCH₃),
 2.15–1.80(m,
 7_{syn}, 7_{anti}-H).
 x vertauschbar

Abb. 112: ¹H-NMR-Spektrum von 265 (CCl₄, 90 MHz).

C₁₀H₁₂O₃ (180.2)

Ber. C 66.65 H 6.71

Gef. C 67.02 H 6.78

3-Hydroxiniethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-carbonsäuremethylester (266)

8.5 g (47 mmol) 265 werden in 120 ml Essigester über 0.7 g Pd/Kohle (10 %) hydriert. Nach einer Wasserstoffaufnahme von 1140 ml (ca. 50 mmol; Zeit ca. 150 min; die substituierte Doppelbindung nimmt nur sehr langsam Wasserstoff auf) wird über Kieselgel filtriert (4/5 cm) und gründlich mit Essigester nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der farblose Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 10 cm-Vigreuxkolonne destilliert. Man erhält 7.9 g (92 %) 266 als farbloses Öl, das bei 93–94°C (10⁻² Torr) übergeht. Zur Charakterisierung reinigt man durch PSC (Kieselgel, Ether/Pentan = 3:2, R_F = 0.6).

IR(Film): 3400, 2950, 2870, 1705, 1680, 1620, 1435, 1280, 1255, 1195, 995, 790, 770 cm⁻¹.

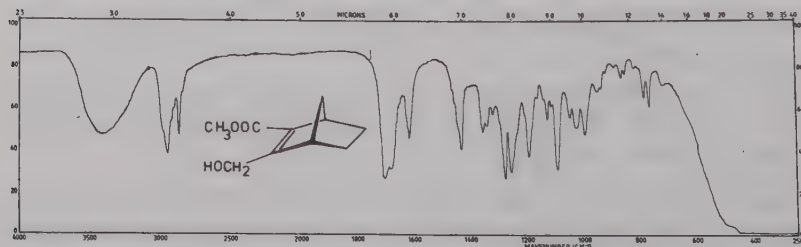
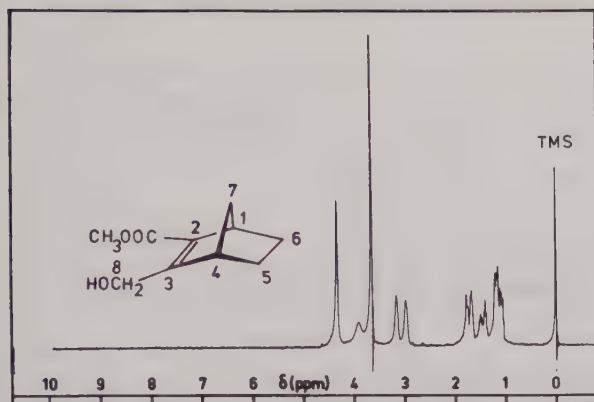


Abb. 113: IR-Spektrum von 266.



δ = 4.35(br.s, 8-H),
 3.95(br.s, OH),
 3.68(s, COOCH₃),
 3.17(mc, 1-H),^{*}
 3.00(mc, 4-H),^{*}
 1.85-1.05(m,
 5_{exo}, 5_{endo},
 6_{exo}, 6_{endo},
 7_{syn}, 7_{anti}-H).
^{*}vertauschbar

Abb. 114: ¹H-NMR-Spektrum von 266 (CCl₄, 90 MHz).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2)

Ber. C 65.91 H 7.74

Gef. C 67.12 H 6.96

3-Bromomethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-carbonsäuremethylester (267)

Zu 12.5 g (46 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml wasserfreiem Benzol tropft man unter Rühren und Stickstoff 7.4 (46 mmol) Brom in 30 ml Benzol (162). Die Innentemperatur beträgt 5-10°C (Eis/Kochsalz-Kühlung). Nach 30 min wäscht man den entstandenen Niederschlag zweimal mit je 50 ml Benzol und gibt erneut 100 ml Benzol hinzu. Bei 5°C tropft man zu der Triphenylphosphordibromid-Suspension 8.0 g (44 mmol) des Alkohols 266 und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Das entstandene Triphenylphosphinoxid wird abfiltriert und mit ca. 100 ml Petrolether (30/50) gewaschen. Entfernen des Lösungs= mittels i. Vak. liefert 9.9 g (92 %) 267, das für die weitere Umsetzung eingesetzt wer= den kann. Reines Produkt liefert die Destillation über eine 10 cm-Vigreuxkolonne (Sdp. 86-89°C/ 10^{-1.5} Torr), wobei sich das Bromid aber teilweise thermisch zer= setzt. Man erhält 6.7 g (61 %) 267 ^{*} als farbloses Öl, das sich am Tageslicht rasch dunkel färbt und ca. 2 g eines nicht destillierbaren, schwarzen Rückstands.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 247 nm (11200).

^{*} Kontakt mit der Haut kann zu einer Allergie führen (starke Hautreizungen, Schwellung der Augenlider und Kopfschmerzen).

IR(Film): 2950, 2885, 1705, 1620, 1430, 1360, 1355, 1280, 1255, 1165, 1135, 1095, 995, 770 cm^{-1} .

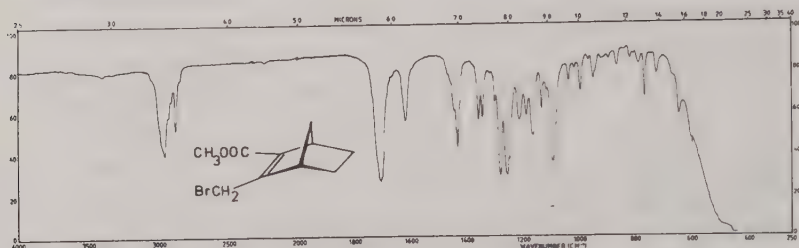
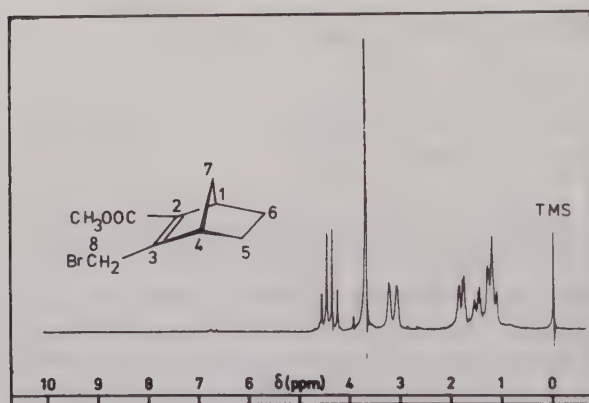


Abb. 115: IR-Spektrum von 267.



$\delta = 4.45(\text{AB}, 8\text{a}, 8\text{b}-\text{H})$,
 $3.72(\text{s}, \text{COOCH}_3)$,
 $3.25(\text{mc}, 1-\text{H})$,
 $3.10(\text{mc}, 4-\text{H})$,
 $1.95-1.10(\text{m},$
 $5_{\text{exo}}, 5_{\text{endo}},$
 $6_{\text{exo}}, 6_{\text{endo}},$
 $7_{\text{syn}}, 7_{\text{anti}}-\text{H})$,
 $\times$ vertauschbar

Abb. 116: ^1H -NMR-Spektrum von 267 (CCl_4 , 90 MHz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (245.1)

Ber. C 49.00 H 5.35 Br 32.60

Gef. C 48.71 H 5.42 Br 32.30

3-Diethylphosphonomethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-carbonsäuremethylester (268)

20.0 g (120.5 mmol) Triethylphosphit werden in einem 100 ml Sulfierkolben mit Rückflußkühler unter Stickstoff auf 140°C erhitzt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 15 min 20.0 g (81.5 mmol) rohes Bromid 267 zu. Anschließend erwärmt man das Gemisch 30 min lang auf 160°C . Das entstehende Ethylbromid wird über einen seitlich angebrachten Liebigkühler abdestilliert. Destillation des braun gefärbten Produkts über eine 10 cm-Vigreuxkolonne ergibt 5.8 g (35 mmol) nicht umgesetztes Triethylphosphit und 18.7 g (76 %; Sdp. $125-130^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$) des Phosphonats 268 als farbloses,

viskoses Öl. Ca. 6 g schwarze Verharzungsprodukte verbleiben als Destillationsrückstand.

IR(Film): 2980, 2950, 2870, 1685, 1615, 1430, 1390, 1360, 1280, 1255, 1160, 1090, 1015, 955, 890, 785 cm^{-1} .

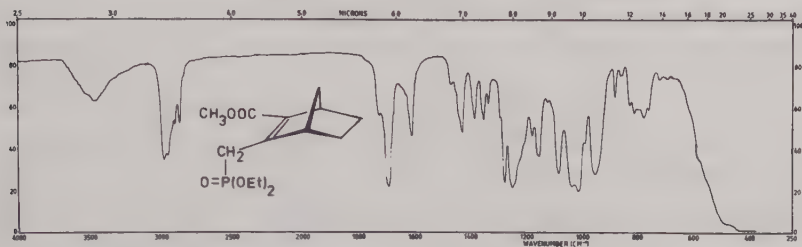


Abb. 117: IR-Spektrum von 268.

$^1\text{H-NMR}$: *she.* Abb. 39, S. 85.

8-(2-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-carbonsäuremethylester (269)

12.1 g (40 mmol) des Phosphonats 268 werden in 40 ml wasserfreiem THF gelöst und unter Stickstoff auf 10°C abgekühlt. Unter Rühren gibt man portionsweise 0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid so zu, daß die Innentemperatur 20°C nicht übersteigt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung kühlt man auf -20°C ab und tropft bei dieser Temperatur eine Lösung von 4.24 g (40 mmol) Quadricyclanon (151) in 20 ml THF zu. Danach läßt man die Temperatur innerhalb von 30 min auf 20°C kommen und rührt weitere 30 min. Die klare, schwach gelbe Lösung wird in 200 ml Eiswasser gegossen, zweimal mit Ether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 10.4 g eines zähen Rückstands, der nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid, 40/5 cm) 8.0 g (80 %) des Esters 269 in Form eines zähen, farblosen Öls ergibt. Die einzige $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelbare Verunreinigung besteht aus dem entsprechenden Ethylester (ca. 5 %). Auf eine C/H-Analyse wurde aus diesem Grunde verzichtet.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 302 nm (21500).

IR(Film): 3070, 2945, 2870, 1690, 1640, 1560, 1430, 1370, 1275, 1240, 1220, 1160, 1095, 900, 850, 745 cm^{-1} .

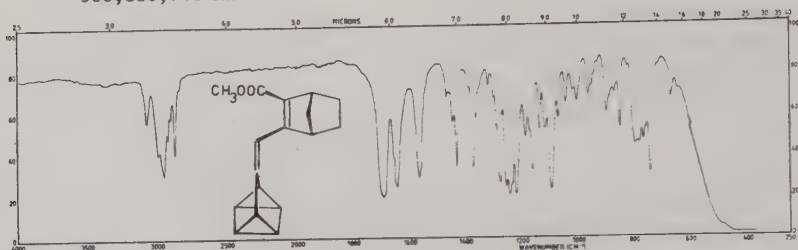
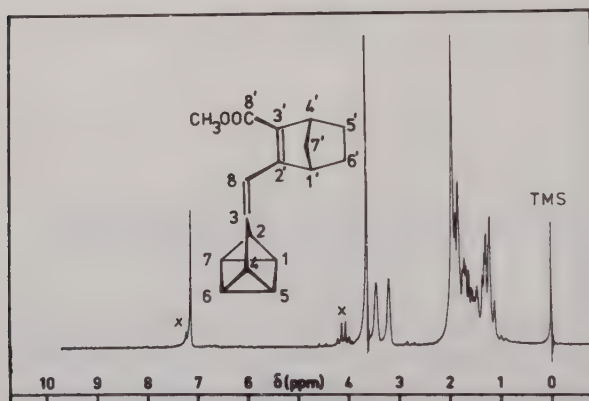


Abb. 118: IR-Spektrum von 269.



$\delta = 7.14(\text{s}, 8\text{-H})$,
 $3.65(\text{s}, \text{COOCH}_3)$,
 $3.46(\text{mc}, 4'\text{-H})$,
 $3.20(\text{mc}, 1'\text{-H})$,
 $2.05\text{--}1.10(\text{m},$
 $1, 2, 4, 5, 6, 7,$
 $5'\text{exo}, 5'\text{endo},$
 $6'\text{exo}, 6'\text{endo},$
 $7'\text{syn}, 7'\text{anti}\text{-H})$.
 $\times$ vertauschbar

Abb. 119: ^1H -NMR-Spektrum von 269 (CCl_4 , 90 MHz).

$\times$ Verunreinigung durch Ethylester

^{13}C -NMR(CDCl_3 , 25 MHz): $\delta = 166.1(\text{C}=\text{O})$, $157.8(\text{C}-3)$, $156.7(\text{C}-2')$, $131.0(\text{C}-3')$,
 $112.8(\text{C}-8)$, $50.9(\text{OCH}_3)$, 47.2 , 46.5 , $43.2(\text{C}-1', 4', 7')$, 28.4 , $26.7(\text{C}-5', 6')$,
 $25.4(\text{C}-2)$, $22.7(\text{C}-4)$, 21.3 , 20.8 , 18.6 , $18.5(\text{C}-1, 5, 6, 7)$.

* **
 vertauschbar

8-(2-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3'-methanol (270)

Zu einer Suspension von 0.76 g (20 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml wasserfreiem Ether tropft man bei -30°C unter Rühren 5.08 g (20 mmol) des Esters 269 in 20 ml Ether. Nach zweistündigem Rühren unter Stickstoff bei Raumtemperatur kühlt man erneut auf -30°C ab und tropft vorsichtig 30 ml 10 %-ige Natronlauge zu. Die wäßrige Phase wird

dreimal mit 50 ml Ether extrahiert (gut getrennte Phasen erhält man nur durch Zentri= fugieren), das Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und das überschüss. Lösungs= mittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält 4.5 g 270 als leicht gelb gefärbtes Öl, das für die weitere Umsetzung verwendet werden kann. Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, 30/4 cm) liefert 3.9 g (86 %) ¹H-NMR-spektroskopisch weitgehend reines 270. Es handelt sich um ein gelbes Öl, das sich bei Raumtemperatur verfärbt. Auf die Darstellung eines kristallinen Derivats und auf eine C/H-Analyse wurde verzichtet.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 264 \text{ nm} (16400)$.

IR(Film): 3320, 3060, 2950, 2855, 1660, 1440, 1345, 1275, 1230, 1110, 1065, 1040, 990, 890, 860, 775, 745 cm^{-1} .

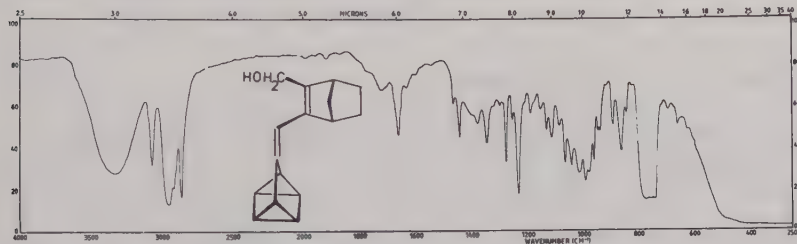


Abb. 120: IR-Spektrum von 270.

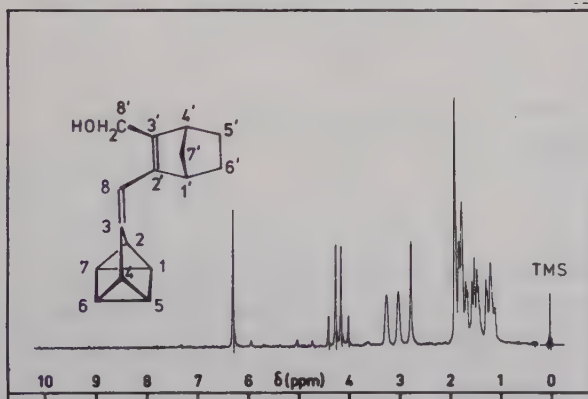


Abb. 121: ¹H-NMR-Spektrum von 270 (CCl₄, 90 MHz).

$\delta = 6.21(\text{s}, 8\text{-H}),$
 $4.21(\text{AB}, 8'\text{a}, 8'\text{b-H}),$
 $3.26(\text{mc}, 1'\text{-H}),^{\text{x}}$
 $3.02(\text{mc}, 4'\text{-H}),^{\text{x}}$
 $2.78(\text{br. s}, \text{OH}),$
 $1.95\text{--}1.05(\text{m},$
 $1, 2, 4, 5, 6, 7,$
 $5'\text{exo}, 5'\text{endo},$
 $6'\text{exo}, 6'\text{endo},$
 $7'\text{syn}, 7'\text{anti-H}).$
 $^{\text{x}}$ vertauschbar
 $J_{8',\text{gem}} = 13 \text{ Hz}.$

8-(2 -Bicyclo[2.2.1]hept-2 -enyl)-3-methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan
-3'-carbaldehyd (258)

2.26 g (10.0 mmol) des Alkohols 270 werden in 50 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 15.0 g (172 mmol) Braunstein unter Argon intensiv gerührt. Nach 14 h wird der Braunstein abzentrifugiert, dreimal mit je 50 ml Aceton gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhält 1.8 g eines braunen Öls, das nach PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, R_F = 0.3) 1.05 g (47 %) ¹H-NMR-spektroskopisch reinen Aldehyd 258 ergibt. Es handelt sich um ein gelbstichiges, wärme- und luftempfindliches Öl.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: 100 mg 258 und 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 2 ml Pyridin/Chloroform (1:1) gelöst. Innerhalb von 24 h fallen derbe Kristalle aus. Umkristallisieren aus Isopropanol ergibt feine, dunkelrote Blättchen..Schmp. 92-94°C (Zers.).

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 322 \text{ nm} (23600)$.

IR(Film): 3065, 2950, 2870, 1625, 1550, 1445, 1370, 1275, 1230, 1205, 1110, 1070, 850, 745, 700 cm^{-1} .

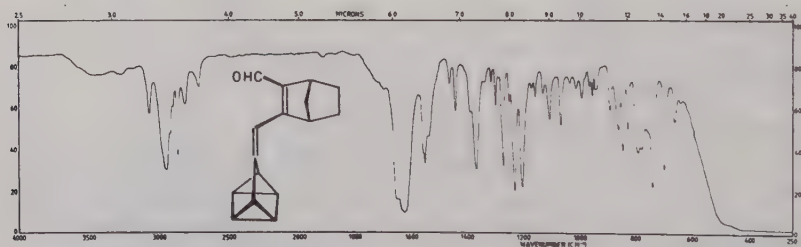


Abb. 122: IR-Spektrum von 258.

¹H-NMR: siehe Abb. 40, S. 87.

¹³C-NMR(CDCl₃, 90 MHz): δ = 185.8(d, CHO), 163.2(s, C-3), * 159.0(s, C-2'), * 141.4(d, C-3'), 109.4(d, C-8), 47.5(d, C-1'), 46.3(t, C-7'), 39.6(d, C-4'), 28.4(d, C-4), 26.4, 25.5 (t, t, C-5', 6'), 23.2(d, C-2), 21.5, 21.0, 19.1, 19.0 (d, d, d, d, C-1, 5, 6, 7).

* vertauschbar

Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

C₂₂H₂₀N₄O₄ (404.4)

Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.86

Gef. C 65.28 H 5.12 N 13.43

8-(2 -Bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-3'-
carbonsäuremethylester (272)

4.0 g (15.7 mmol) des Esters 269 und 1.5 g (1.3 mmol) $\text{PdI}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$ (117, 147) werden in 50 ml Chloroform unter Stickstoff rückfließend erhitzt. Nach ca. 30 min ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle) ist kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40/5 cm) mit Methylchlorid als Laufmittel gereinigt. Nach Eluieren der rot gefärbten Zone (Pd-Komplex) erhält man 3.4 g (85 %) des umgelagerten Esters 272 als farbloses Öl.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 296 nm (23600).

IR(Film): 2980, 2940, 2860, 1690, 1650, 1565, 1430, 1355, 1320, 1290, 1275, 1240, 1220, 1180, 1150, 1090, 1000, 725, 665 cm^{-1} .

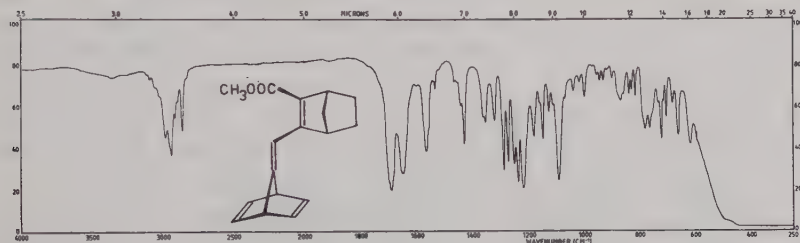


Abb. 123: IR-Spektrum von 272.

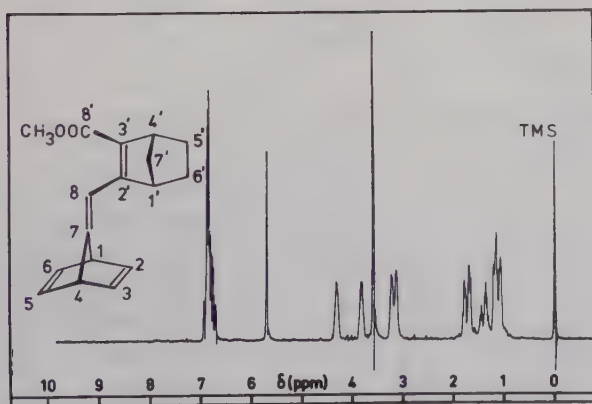


Abb. 124: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 272 (CCl_4 , 90 MHz).

δ = 7.00–6.70(m,
2,3,5,6-H),
5.72(s,8-H),
4.34(mc,1-H),
3.85(mc,4-H),
3.61(s, COOCH_3),
3.25(mc,1'-H),^x
3.15(mc,4'-H),^x
1.85–1.00(m,
5' exo, 5' endo,
6' exo, 6' endo,
7' syn, 7' anti-H).
^x vertauschbar

8-(2-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-3'-methanol (273)

Zu einer Suspension von 0.38 g (10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml wasserfreiem Ether tropft man bei -30°C unter Rühren 2.54 g (10 mmol) des Esters 272 in 10 ml Ether. Nach 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur unter Stickstoff kühlt man erneut auf -30°C ab und tropft vorsichtig 10 ml 10 %-ige Natronlauge zu. Anschließend wird die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert (Phasenbildung ist nur durch Zentrifugieren erreichbar), die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Man erhält 2.1 g eines gelben Öls. PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, $R_F = 0.3$) ergibt 1.8 g (78 %) 273 als farbloses, an der Luft und bei Raumtemperatur sich rasch verfärbendes Öl.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 264 nm (ca. 16000).

IR(Film): 3400, 3030, 2950, 2860, 1665, 1530, 1440, 1325, 1290, 1270, 1200, 1140, 1070, 775, 720 cm^{-1} .

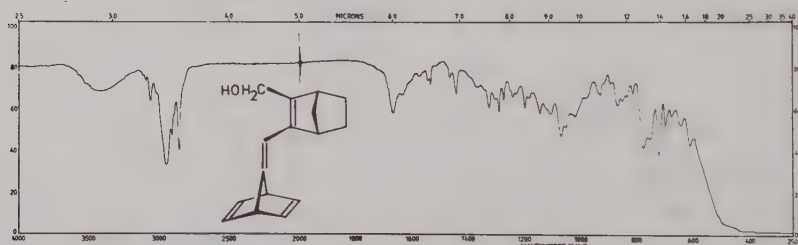


Abb. 125: IR-Spektrum von 273.

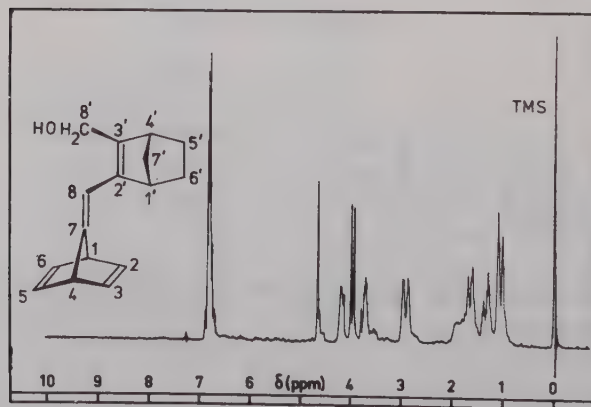


Abb. 126: ^1H -NMR-Spektrum von 273 (CCl_4 , 90 MHz).

δ = 6.95–6.70(m,
2,3,5,6-H),
4.67(s,8-H),
4.20(mc,1-H),
3.75(mc,4-H),
4.00(AB,8a,8b-H),
3.00(mc,1'-H),^x
2.90(mc,4'-H),^x
1.95(mc,OH),
1.80–0.95(m,
5' exo,5' endo,
6' exo,6' endo,
7' syn,7' anti-H).
^x vertauschbar
 $J_{8'\text{gem}} = 13 \text{ Hz}$.

8-(2-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enyl)-7-methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-3'-carbaldehyd (259)

500 mg (2.22 mmol) des Alkohols 273 werden in 30 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit 3.5 g (40 mmol) Braunstein unter Argon 14 h lang intensiv gerührt. Der Braunstein wird abzentrifugiert, gründlich mit Aceton ausgewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.42 g eines braunen Rückstands, der durch PSC gereinigt wird (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1). An der Startzone verbleiben größere Mengen an polymeren Rückständen. Aus der Zone mit $R_F = 0.5$ lassen sich mit Ether 230 mg (47 %) des Aldehyds 259 als leicht gelbstichiges, luftempfindliches Öl eluieren, das sich an der Luft rasch braun-grün verfärbt.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Zu einer Lösung von 200 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml Pyridin gibt man 100 mg des Aldehyds und läßt 3 d unter Argon bei Raumtemperatur stehen. Nach weiteren 5 d bei 5°C fallen 55 mg des Hydrazons aus. Umkristallisieren aus Ethanol ergibt 25 mg feine, dunkelrote Blättchen, die bei 82°C schmelzen.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 322 \text{ nm} (23800)$.

IR(Film): 2970, 2950, 2860, 2800, 2705, 1625, 1555, 1440, 1360, 1290, 1270, 1235, 1200, 840, 820, 725, 700, 665 cm^{-1} .

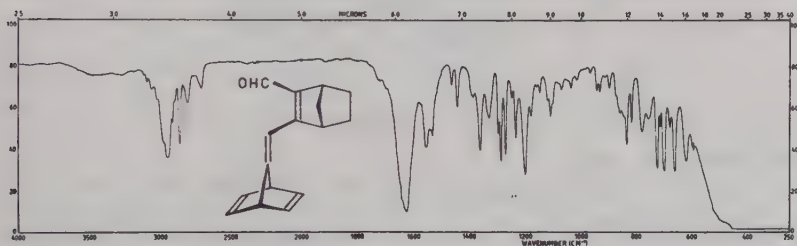


Abb. 127: IR-Spektrum von 259.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 41, S. 87.

Analyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons:

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (404.4)

Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.80

Gef. C 65.12 H 4.67 N 13.38

2-(8-(3-(Methylentetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan))-3-(6-fulvenyl)-bicyclo[2.2.1]hept-2-en (261) *

200 mg (8.7 mmol) Natrium, gelöst in 20 ml wasserfreiem Ethanol, werden bei 0–5°C mit 2.0 g (30.3 mmol) Cyclopentadien versetzt. Nach 20 min gibt man 500 mg (2.2 mmol) des Aldehyds 271 zu und rührt 4 h lang bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. (10⁻² Torr), nimmt den Rückstand in wenig Ether auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:5 als Laufmittel. Die rot gefärbte Zone wird eluiert und i. Vak. vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 255 mg (42 %) des Fulvens 261 als rotes, sehr leicht zersetzliches Öl. Versuche, das Produkt bei –20 oder –60°C aus Petrolether umzukristallisieren, schlugen fehl. Von der Anfertigung einer Elementanalyse wurde Abstand genommen.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 396 \text{ nm (ca. 40000)}$.

IR(Film): 3075, 2960, 2950, 2920, 2870, 1645, 1580, 1525, 1455, 1395, 1365, 1340, 1305, 1275, 1115, 1075, 955, 990, 980, 960, 625 cm⁻¹.

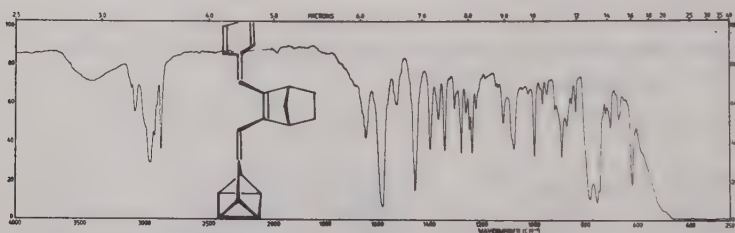


Abb. 128: IR-Spektrum von 261.

¹H-NMR: s. Abb. 42, S. 88.

MS(70 eV, Probertemperatur: 50°C): m/e = 273(M⁺+1, 5 %), 272(M⁺, 22), 271(25), 244(52), 243(75), 241(20), 239(14), 231(100), 229(54), 228(49), 227(41), 226(12), 217(33), 216(59), 215(89), 203(54), 202(79), 192(39), 179(37), 178(25), 167(40), 166(56), 165(91), 154(52), 153(81), 152(53), 141(9), 139(12), 129(18), 128(32), 115(66), 91(51), 90(53), 87(35), 85(84), 83(71).

* Abweichend von der IUPAC-Nomenklatur wurde dem Norbornenteil die höchste Priorität zugeordnet.

2-(8-(7-Methylenbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl))-3-(6-fulvenyl)-bicyclo[2.2.1]
hept-2-en (262)*

Zu einer Lösung von 150 mg (6.5 mmol) Natrium in 15 ml wasserfreiem Ethanol gibt man bei 0-5°C 1.0 g (15.2 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien. Nach 20 min fügt man 300 mg (1.34 mmol) des Aldehyds 274 in 5 ml Ethanol zu und rührt unter Stickstoff 3 h lang bei Raumtemperatur. Anschließend zieht man das Lösungsmittel i. Vak. (10^{-2} Torr) bis zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in wenig Ether auf und chromatographiert an Aluminiumoxid (bas., Akt. III, 20/3 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:5 als Laufmittel. Die rot gefärbte Zone wird unter Argon aufgefangen und auf ca. 2 ml eingeeengt. Bei -60°C kristallisieren 98 mg (27 %) des Fulvens 262 als derbe, hellrote Nadeln aus, die abgesaugt werden und mit wenig auf -60°C gekühltem Pentan gewaschen werden (Schmp. 62°C). Unter Schutzgas bei -20°C läßt sich das Produkt mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung aufbewahren.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 390 nm (38500).

IR(CCl_4): 3100, 3060, 2990, 2960, 2860, 1665, 1575, 1455, 1390, 1340, 1290, 1275, 1070, 890, 670, 620 cm^{-1} .

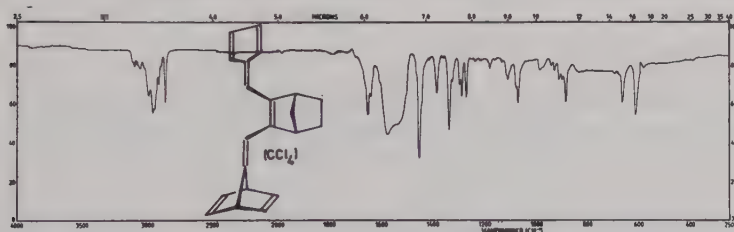


Abb. 129: IR-Spektrum von 262.

^1H -NMR: *she.* Abb. 43, S. 88.

MS(70 eV, Probentemperatur: 60°C): m/e = 273(M^+ +1, 6 %), 272(M^+ , 24), 244(48), 243(72), 241(22), 239(19), 231(100), 229(60), 228(57), 227(33), 226(22), 217(31), 216(42), 215(90), 203(64), 202(88), 192(47), 179(30), 178(30), 167(31), 166(65), 165(92), 154(64), 153(87), 152(45), 141(15), 139(16), 129(21), 128(28), 115(42), 91(61), 90(43), 87(45), 85(90), 83(90).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}$ (272.4)

Ber. C 92.60 H 7.40

Gef. C 92.11 H 7.19

* *She.* Fußnote auf der vorangehenden Seite.

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-butan-2,3-diol (286a,b, meso/d,l-Gemisch)

Unter Rühren und Eiskühlung läßt man im Stickstoffstrom 10.5 ml (18.1 g, 95.5 mmol) frisch dest. Titan-tetrachlorid in 200 ml wasserfreies THF tropfen. Anschließend gibt man 13.0 g (200 mmol) Zinkstaub in kleinen Portionen zu. Zu der schwarz gefärbten Suspension tropft man eine Lösung von 10.0 g (75 mmol) 251 (164) in 50 ml THF. Das Gemisch wird unter Rühren und Schutzgas (Quecksilber-Sperrventil) 12 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen fügt man 150 ml gesättigte Soda-Lösung zu, wobei das Gemisch eine weiße Farbe annimmt. Die anorganischen Salze werden über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte abfiltriert und gründlich mit THF ausgewaschen. Man engt das Filtrat ein, nimmt den Rückstand in 300 ml Wasser auf, extrahiert fünfmal mit je 100 ml Ether, trocknet das Extrakt über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Man erhält ca. 10 g Rohprodukt, das an Kieselgel (30/6 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 7:3) chromatographiert wird. Zunächst eluiert man eine gelbe Zone, die ca. 1 g eines komplexen Substanzgemisches enthält. Die folgende Fraktion wird mit Ether eluiert. Sie enthält 7.4 g (74 %) des Diolgemisches 286a,b als farbloses, zähes Öl. HPL-chromatographisch (reverse phase, Methanol/Wasser(60/40), Detektor $\lambda = 280$ nm) ermittelt man ein d,l/meso-Verhältnis von 75 : 25. Mit herkömmlichen chromatographischen Methoden ließen sich die beiden Komponenten nicht voneinander trennen.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm.

IR(Film): 3400, 3010, 2930, 2855, 1695, 1600, 1435, 1400, 1225, 1055, 785, 745, 700 cm^{-1} .

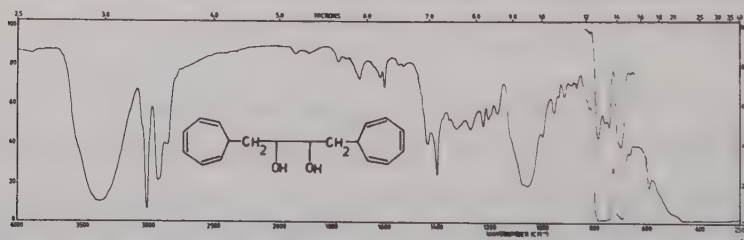


Abb. 130: IR-Spektrum von 286a,b.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 44, S. 93.

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-2,3-O-isopropyliden-butan-2,3-diol (288a,b, cis/trans-Gemisch)

1.6 g (5.9 mmol) 286a,b werden in 9.0 g (86.5 mmol) 2,2-Dimethoxypropan gelöst und nach Zusatz von 100 mg p-Toluolsulfonsäure 2 min lang rückfließend erhitzt. Das braun

gefärbte Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser geschüttet und mit 20 ml Ether extrahiert. Man wäscht die org. Phase mit Soda-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Als Rückstand verbleibt ein farbloses Öl, das langsam erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Ligroin (100) erhält man 1.2 g (59 %) des Ketals als farblose Kristalle, die bei 80–81°C schmelzen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt man ein trans/cis-Verhältnis von 85:15, das sich bei weiterem Umkristallisieren nicht nennenswert ändert. Im DC ließen sich beide Isomere nicht voneinander trennen.

UV(Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 258 nm (5350).

IR(KBr): 3050, 2950, 2920, 2870, 1600, 1395, 1375, 1370, 1240, 1225, 1185, 1145, 1120, 1080, 1000, 885, 750, 710, 690 cm^{-1} .

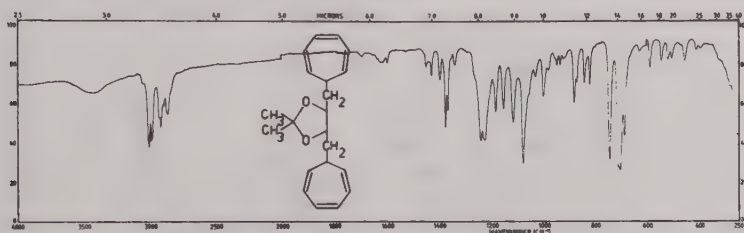


Abb. 131: IR-Spektrum von 288a,b.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 45, S. 93.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (310.4)

Ber. C 81.25 H 8.44

Gef. C 80.88 H 8.55

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-butan-2,3-diol-diacetat (287a,b, meso/d,l-Gemisch)

Eine Lösung von 0.8 g (2.96 mmol) 286a,b und 3.0 g (29.4 mmol) Acetanhydrid in 15 ml wasserfreiem Pyridin läßt man bei Raumtemperatur stehen. Nach 2 d nimmt man das Gemisch in 30 ml Chloroform auf, schüttelt zweimal mit ca. 20 ml kalter 2 n Schwefelsäure und wäscht anschließend mit verdünnter Soda-Lösung. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den braun gefärbten Rückstand durch PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1, R_F = 0.7). Man erhält 0.65 g des Diacetats (58 %) als farbloses, nicht kristallisierbares Öl. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß es sich um ein d,l/meso-Gemisch im Verhältnis von ca. 3:1 handelt (she. Abb. 133). Im DC konnte keine Trennung der beiden Komponenten erreicht werden.

IR(Film): 3020, 2940, 2860, 1740, 1485, 1400, 1370, 1225, 1030, 785, 745, 700 cm^{-1} .

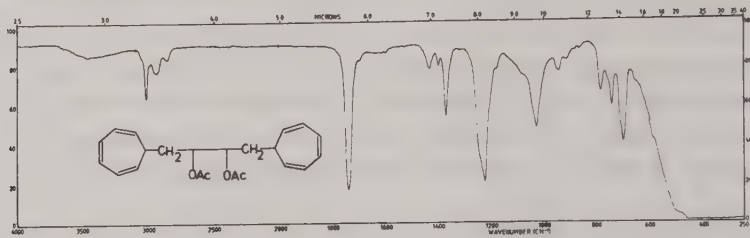


Abb. 132: IR-Spektrum von 287a,b.

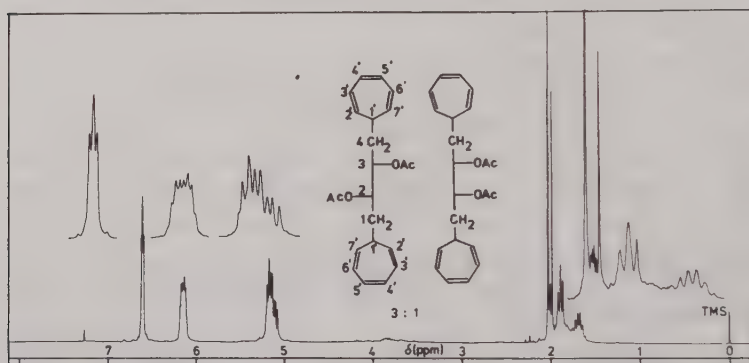


Abb. 133: ^1H -NMR-Spektrum von 287a,b ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), 250 MHz).

δ = 6.60(mc, 4', 5'-H), 6.14(mc, 3', 6'-H), 5.14(mc, 2', 7', 2(3)-H), 2.02(s, OCH_3) (d, l-Form), 2.00(mc, 1a(4a)-H), 1.98(s, OCH_3) (meso-Form), 1.90(mc, 1b(4b)-H), 1.68(mc, 1'-H).

Cis-/trans-4,5-Di[(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-methyl]-1,3-dioxolan-2-thion
(293a,b, Isomerengemisch)

3.0 g (11.1 mmol) 286a,b und 3.0 g (16.9 mmol) Thiocarbonyldiimidazol werden in 100 ml Toluol gelöst und bei Rückflußtemperatur unter Rühren und Stickstoff umgesetzt. Nach 3 h zeigt die DC-Kontrolle nur noch geringe Mengen an 286a,b an. Das braun gefärbte Gemisch wird mit ca. 30 ml heißem Wasser gewaschen und nach Entfernen des Lösungsmittels an Kieselgel (25/4 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 7:3) chromatographiert. Zunächst eluiert man 293a,b, die folgende Fraktion enthält geringe Mengen an Ausgangsprodukt. Den festen Rückstand kristallisiert man bei -5°C aus wenig CCl_4 um. Man er-

hält 0.86 g (25 %) des Thiocarbonats als farblose Kristalle, die bei 103°C schmelzen.
Das ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte trans/cis-Verhältnis beträgt ca. 4:1.

IR(KBr): 3010, 2940, 2850, 1400, 1360, 1310, 1275, 1160, 1030, 750, 715, 500 cm^{-1} .

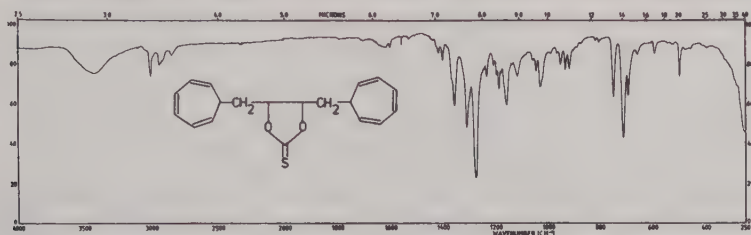


Abb. 134: IR-Spektrum von 293a,b.

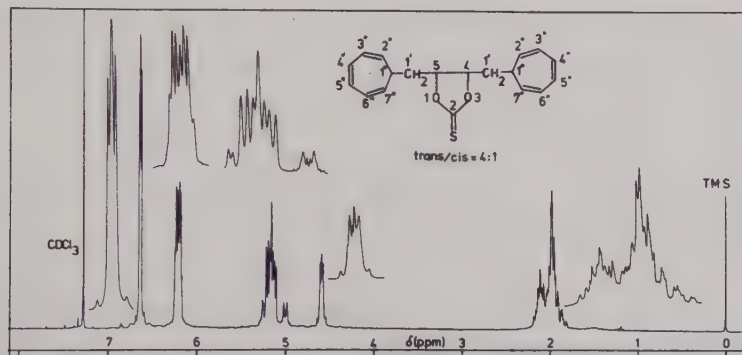


Abb. 135: ^1H -NMR-Spektrum von 293a,b (CDCl_3 , 250 MHz).

$\delta = 6.63(\text{mc}, 4'', 5''\text{-H})$, $6.20(\text{mc}, 3'', 6''\text{-H})$, $5.28(\text{mc}, 2'', 7''\text{-H})$, $4.60(\text{mc}, 4(5)\text{-H})$,
 $2.18\text{--}1.82(\text{m}, 1', 1''\text{-H})$.

Erkennbares Signal von 293a(cis): $\delta = 5.00(\text{mc}, 4(5)\text{-H})$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (312.4).

Ber. C 73.04 H 6.45 S 10.26

Gef. C 73.26 H 6.27 S 9.79

2-Phenyl-cis/trans-4,5-di[(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-methyl]-1,3-dioxolan

(294a,b, Isomerengemisch)

1.0 g (3.7 mmol) 286a,b und 4.0 g (38 mmol) Benzaldehyd werden mit 50 mg p-Toluol=sulfonsäure versetzt und über 1.0 g Molekularsieb (3Å) bei Raumtemperatur stehen=gelassen. Nach 2 d nimmt man das Gemisch in 50 ml Chloroform auf, entfernt überschüss. Benzaldehyd mit gesättigter Bisulfit-Lösung und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Aus dem Rückstand erhält man nach PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether (30/50) =2:3, $R_F = 0.8$) 0.7g (53 %) 294a,b als farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 137) zeigt an, daß es sich um mindestens 2 Isomere im Verhältnis von ca. 1:4 (cis: trans) handelt, die chromatographisch nicht weiter auftrennbar waren.

IR(Film): 3020,2920,2860,1600,1460,1400,1380,1310,1220,1090,1070,1025,990,915,785,760,710,695 cm^{-1} .

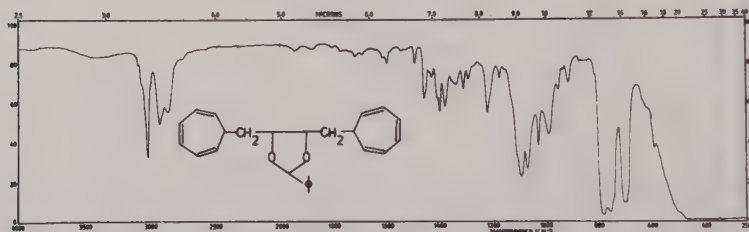
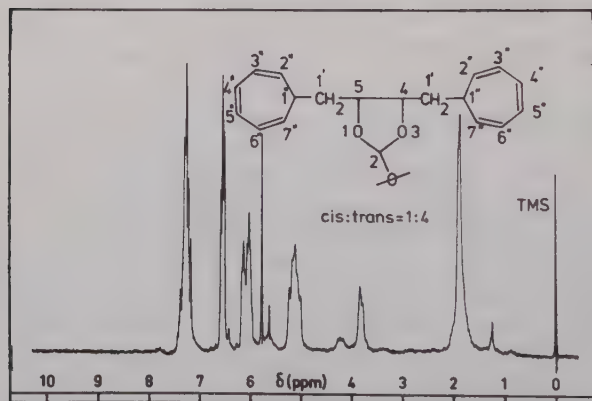


Abb. 136: IR-Spektrum von 294a,b.



$\delta = 7.35-7.10(\text{m, aro. -H})$,

6.55(mc, 4'', 5''-H),

6.18(mc, 3'', 6''-H),

5.78(s, 2-H),

5.11(mc, 2'', 7''-H),

3.82(mc, 4(5)-H),

2.05-1.75(m, 1', 1''-H).

erkennbare Signale des
anderen Isomeren:

$\delta = 5.62(\text{s, 2-H})$,

4.21(mc, 4(5)-H).

Abb. 137: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 294a,b (CCl_4 , 90 MHz).

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-butan-2,3-diol-dimesylat (295a,b, meso/d,l-Gemisch)

Zu einer Lösung von 0.8 g (2.96 mmol) 286a,b in 20 ml wasserfreiem Pyridin gibt man bei 0°C 1.0 g (8.7 mmol) Methansulfonsäurechlorid und läßt 1 d bei Raumtemperatur stehen. Man schüttet das Gemisch auf 50 ml Eiswasser und extrahiert mit 20 ml Chloroform. Die org. Phase wird mit verdünnter Ammoniak-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen i. Vak. entfernt man überschüss. Pyridin im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird durch PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 7:3, $R_F = 0.4$) gereinigt. Man erhält 0.6 g (48 %) 295a,b als farbloses, bei Raumtemperatur zur Zersetzung neigendes Öl. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt man ein meso/d,l-Verhältnis von ca. 1:3. Durch Chromatographie ließ sich das Gemisch nicht weiter auftrennen.

IR(Film): 3020, 2940, 2850, 1400, 1360, 1175, 1025, 960, 920, 790, 750, 705 cm^{-1} .

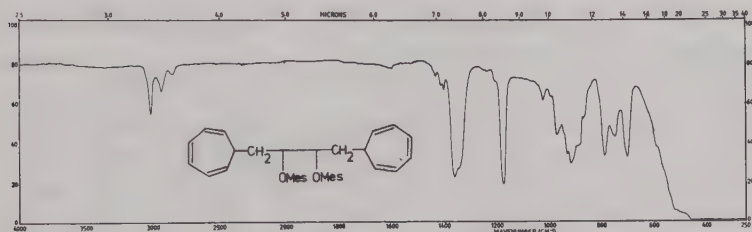


Abb. 138: IR-Spektrum von 295a,b.

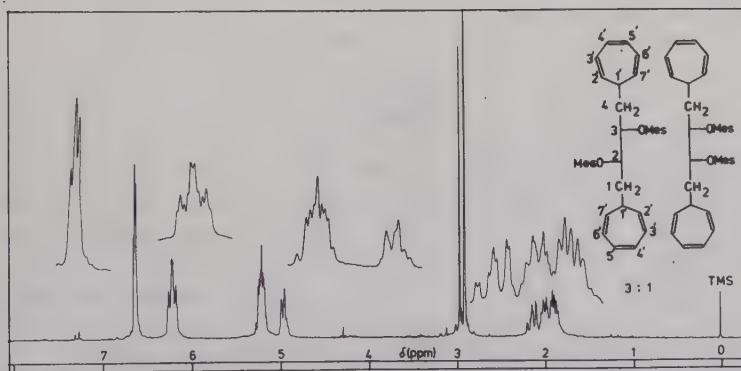


Abb. 139: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 295a,b ($\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1), 250 MHz).

δ = 6.63(mc, 4', 5'-H), 6.21(mc, 3', 6'-H), 5.21(mc, 2', 7'-H), 5.02-4.92(m, 2(3)-H), 2.97(s, CH_3) (meso-Form), 2.91(s, CH_3) (d,l-Form), 2.15-1.91(m, 1(4), 1'-H).

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-butan-2,3-diol-ditosylat (296b, d,l-Form)

Zu 2.5 g (13.1 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in 25 ml wasserfreiem Pyridin, gibt man bei 0°C 1.2 g (4.45 mmol) 286a,b. Nach 30 stdg. Stehen bei Raumtemperatur (starke Braunfärbung) gießt man das Gemisch auf 100 ml Eiswasser, extrahiert zweimal mit je 50 ml Chloroform, engt i. Vak. ein und entfernt noch vorhandenes Pyridin im Ölpumpenvakuum. Aus dem in wenig Aceton aufgenommenen Rückstand kristallisieren nach Zugabe von Methanol 1.1 g (47 %) 296b als feine, weiße Kristalle (Schmp. 153°C). Laut HPLC (reverse phase, Methanol/Wasser(80:20)) handelt es sich um eine einheitliche Substanz (d,l-Form). Die Mutterlauge enthält hauptsächlich Verharzungsprodukte. Zusätzlich sind noch geringe Mengen an Ditosylat (ca. 0.3 g) vorhanden, das zum Teil aus meso-Isomerem bestehen könnte.

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 225(23900), 260 nm (7000).

IR(KBr): 3020, 2920, 2860, 1600, 1495, 1400, 1365, 1190, 1180, 1095, 1020, 950, 940, 920, 880, 860, 815, 775, 700, 665, 580, 570, 555 cm^{-1} .

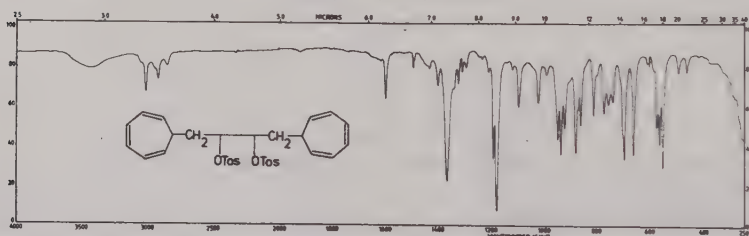


Abb. 140: IR-Spektrum von 296b.

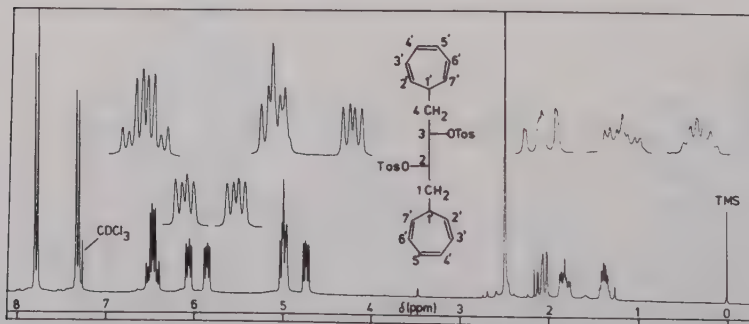


Abb. 141: ^1H -NMR-Spektrum von 296b (CDCl_3 , 250 MHz).

δ = 7.77(AA'XX', aro.-H), 7.31(AA'XX', aro.-H), 6.46(mc, 4', 5'-H), 6.05(dd, 3'-H),
 5.84(dd, 6'-H), * 4.98(mc, 2(3)-H), 4.98(mc, 2'(-H)), ** 4.72(dd, 7'-H), ** 2.49(s, CH_3),
 2.07((mc, 1a(4a)-H), *** 1.81(mc, 1b(4b)-H), *** 1.38(mc, 1'-H).
 * * * * * vertauschbar

$J_{1\text{gem}} = 15.0$	$J_{1a,1'} = 11.0^{**}$	$J_{1',7'} = 5.5$	$J_{5',6'} = 9.5$
$J_{1a,2} = 10.0^*$	$J_{1b,1'} = 1.0^{**}$	$J_{2',3'} = 9.5$	$J_{6',7'} = 9.5 \text{ Hz}$
$J_{1b,2} = 1.0^*$	$J_{1',2'} = 5.5$	$J_{3',4'} = 9.5$	

* ** vertauschbar

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}_2$ (578.8)

Ber.	C 66.41	H 5.92	S 11.08
Gef.	C 65.80	H 5.77	S 10.87

2-Ethoxi-cis/trans-4,5-di[(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-methyl]-1,3-dioxolan

(290a,b, Isomerengemisch)

10.0 g (37 mmol) des Diolgemisches 286a,b werden in 30.0 g (203 mmol) Triethylorthoformiat unter Schutzgas rückfließend gekocht (ca. 150°C). Nach ca. 30 min (DC-Kontrolle) zieht man überschüss. Orthoester im Ölpumpenvakuum ab. Chromatographie an Kieselgel (50/6 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:4) ergibt 8.9 g (74 %) 290a,b als leicht gelbstichiges Öl. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind in geringer Menge noch zwei weitere Isomere zugegen. Im HPLC (reverse phase, Methanol/Wasser(80:20)) erkennt man zwei Produkte; Hauptprodukt ist 290b. Herkömmliche chromatographische Trennung war nicht möglich.

IR(Film): 3010, 2980, 2920, 1600, 1400, 1375, 1355, 1165, 1070, 1020, 745, 710 cm^{-1} .

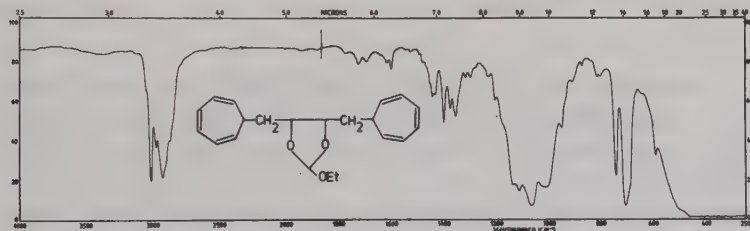


Abb. 142: IR-Spektrum von 290a,b.

$^1\text{H-NMR}$: siehe Abb. 46, S. 95.

(E/Z)-1,4-Dicycloheptatrienyl-but-2-en (291a,b, Isomerengemisch), 2-Ethoxy-cis/trans
4,5-di[(cycloheptatrienyl)-methyl]-1,3-dioxolan (292a,b, Isomerengemisch)

5.0 g (15.3 mmol) 290a,b werden unter Argonatmosphäre unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig ca. 80 min lang (DC-Kontrolle) auf 190°C erhitzt. Das dunkelbraune, teilweise verharzte Reaktionsgemisch wird an einer Kieselgelsäule (30/4 cm, Ether/Petrol= ether(30/50) = 1:9) chromatographiert. Man eluiert 1.9 g (53 %; 77 %, bez. auf umgesetztes 290a,b) des Olefins als farbloses Öl. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich um ein komplexes Isomerengemisch. Mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:1 als Elutionsmittel gewinnt man 1.6 g (32 %) einer weiteren Fraktion, bei der es sich um ein Isomerengemisch des umgelagerten Ausgangsprodukts (292a,b) handelt. Dieses Produkt findet in weiteren Ansätzen Verwendung.

291a,b:

IR(Film): 3020,2960,2880,2840,1625,1430,1380,970,770,735,710 cm^{-1} .

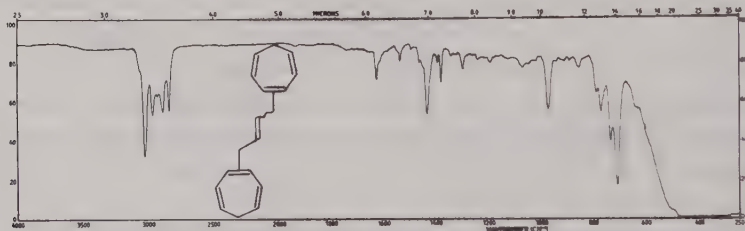


Abb. 143: IR-Spektrum von 291a,b.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abb. 47, S. 96.

MS(70 eV, Probertemperatur:40°C): m/e = 237(M^+ +1,9 %), 236(M^+ ,45),234(14),219(9), 191(10), 180(12), 179(9), 178(10), 165(11),145(15), 143(33), 131(38), 130(22), 129(42), 128(25), 105(26), 104(26), 91(100).

292a,b:

IR(Film): 3020,2960,2930,2880,2840,1730,1625,1435,1380,1350,1295,1130,1065,
1020,790,760,710 cm^{-1} .

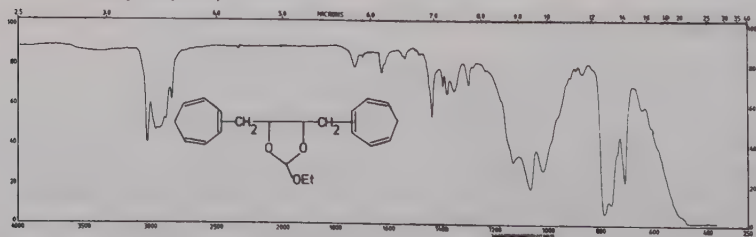


Abb. 144: IR-Spektrum von 292a,b.

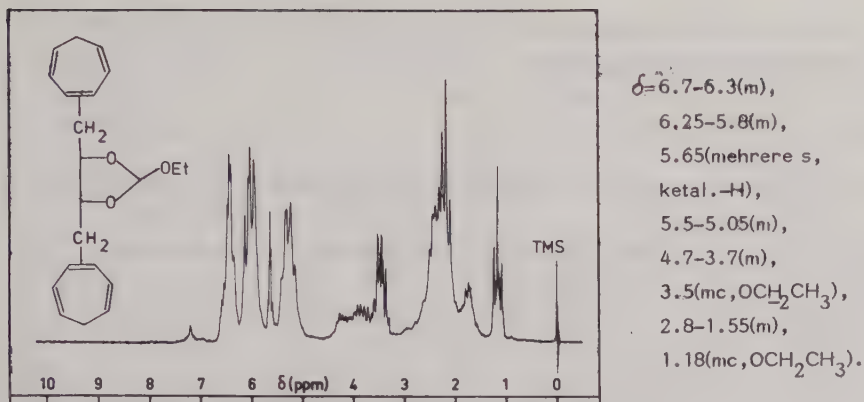


Abb. 145: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 292a,b (CCl₄, 90 MHz).

(E)-1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyliden)-but-2-en (71b, E-Heptafulvatrien)

Unter Schutzgas und Eiskühlung tropft man zu einer gut gerührten Suspension von 4.0 g (12.1 mmol) Trityltetrafluoroborat (204) in 80 ml wasserfreiem Methylenchlorid (über Aluminiumoxid, bas., Akt.III, filtriert) eine Lösung von 1.2 g (5.1 mmol) des Olefins 291a,b in 20 ml Methylenchlorid. Nach beendetem Zutropfen (ca. 5 min) entfernt man die Eiskühlung und rührt noch 20 min lang. Aus der intensiv gefärbten Lösung scheidet sich nach Zugabe von 150 ml Petrolether(30/50) das Bistropyliumsalz als schmutzig-grüner, teilweise öligler Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Man nimmt das Bistropyliumsalz in 150 ml Methylenchlorid auf und tropft diese Lösung innerhalb von ca. 10 min zu einer intensiv gerührten Lösung von 5.0 g (49.5 mmol) Triethylamin in 30 ml Methylenchlorid. Nach 20 min wird das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in wenig Ether aufgenommen und durch rasche Filtration über Kieselgel (5/4 cm, Ether) von erheblichen Mengen an polymeren Bestandteilen abgetrennt. Nach vorsichtigem Einengen i. Vak. entfernt man noch vorhandenes Triethylamin im Ölpumpenvakuum und löst den festen Rückstand in 100 ml heißem Ligroin(100). Innerhalb von 24 h kristallisieren bei -60°C 260 mg (22 %) des Fulvalens 71b als metallisch glänzende, violett-schwarze Nadeln aus. Bei schnellem Aufheizen in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare schmilzt die Substanz bei 156°C (Zers.).

Durch Chromatographie an einer Kühlmantelsäule bei -10°C (bas. Aluminiumoxid, Akt.III, 20/3 cm, Ether/Petrolether(30/50) = 1:1) isoliert man aus der Mutterlauge ca. 50 mg eines komplexen Isomerengemisches. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich möglicher-

weise um Fulvalene des Typs 298. Dieses als rotes Öl anfallende Gemisch konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

UV: she. Abb. 55 und Tab. 13, S. 108.

IR(KBr): 3020, 1575, 1560, 1460, 1395, 1360, 1250, 990, 970, 955, 925, 890, 860, 730, 575, 560, 525 cm^{-1} .

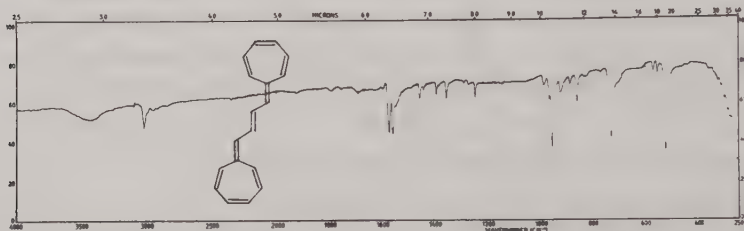


Abb. 146: IR-Spektrum von 71b.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 48, S. 98.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 63 \text{ MHz})$: δ = 142.3, 138.5, 133.4, 132.9, 131.4, 128.4, 127.0, 126.9, 126.7.

(Mangels noch nicht vorliegender selektiver Entkopplungsexperimente konnte noch keine Zuordnung getroffen werden.)

MS(70 eV, Probentemperatur: 110°C): m/e = 233($\text{M}^+ + 1$, 19 %), 232(M^+ , 100), 231(22), 217(21), 216(26), 215(41), 204(13), 203(21), 141(43), 128(62).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (232.3)

Ber. C 93.06 H 6.94

Gef. C 92.89 H 6.89

Thermische Isomerisierung von 7-Propargyl-cyclohepta-1,3,5-trien

(299b, Isomerengemisch)

26.4 g (200 mmol) frisch destilliertes 7-Propargyl-cyclohepta-1,3,5-trien (180) * ** werden in eine Einstückdestille mit 20 cm-Vigreuxaufsatz gefüllt und 40 min lang unter schwachem Argonstrom auf 220°C erhitzt. Anschließend destilliert man das leicht gelb gefärbte Gemisch im Wasserstrahlvakuum. Man erhält 18.0 g (68 %) einer farblosen Flüssigkeit, die bei $70-73^\circ\text{C}$ (12 Torr) übergeht. 8.0 g verbleiben als nicht destillierbarer, brauner Rückstand. Dem Gaschromatogramm (SE-30, 5 %, 2 m, 80°C) entnimmt man, daß ein Gemisch von 4 Isomeren im Verhältnis 1:2:4:8 vorliegt. Bei dem

* **
Footnot: she. nächste Seite.

Peak mit geringster Intensität handelt es sich um Ausgangsprodukt. Hauptprodukt ist 3-Propargyl-cyclohepta-1,3,5-trien. Die Anwesenheit mehrerer Isomeren läßt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 148) erkennen. Im DC konnte das Gemisch nicht getrennt werden.

IR(Film): 3285, 3150, 2955, 2870, 2820, 2115, 1630, 1430, 1410, 1380, 1295, 1280, 1065, 850, 785, 770, 705, 630 cm^{-1} .

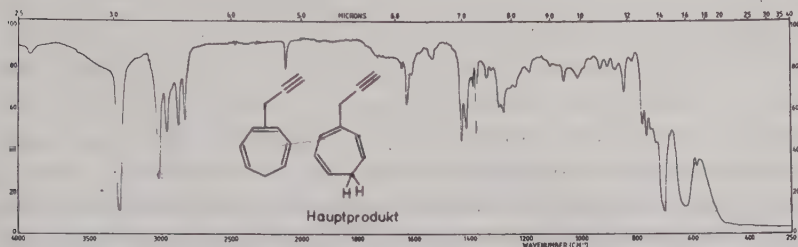
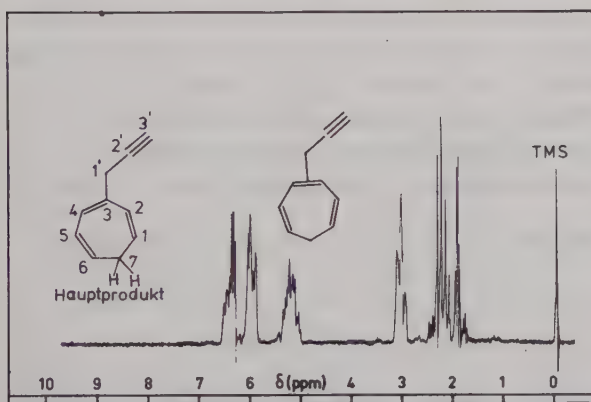


Abb. 147: IR-Spektrum von 299b.



δ = 6.65–6.35(m),
 6.20–5.96(m),
 5.48–5.05(m),
 3.23–2.95(m),
 2.43–2.10(m),
 2.05–1.93(m).

Abb. 148: ^1H -NMR-Spektrum von 299b (CCl_4 , 90 MHz).

Fußnote der vorangehenden Seite:

* Wird nach Literatur (180) dargestellt. Beim Destillieren des Rohprodukts in 5 g-Portionen fand oft unter starker Rußentwicklung eine Verpuffung statt, auf die von den Autoren nicht hingewiesen wird. Hierfür sind möglicherweise Nebenprodukte (unbekannter Struktur) verantwortlich zu machen. Nach der Destillation muß die Destille mit Stickstoff belüftet werden. Durch Zusatz von Paraffinöl vor der Destillation läßt sich die Zersetzung weitgehend unterdrücken, man muß aber eine verminderte Ausbeute in Kauf nehmen, da ein wesentlicher Teil des Produkts im Destillationsrückstand verbleibt.

** Herrn WILLI WEIS danke ich für sein Engagement bei der Darstellung von 7-Propargyl-cyclohepta-1,3,5-trien und dessen Isomerisierung sowie für die Durchführung zahlreicher Kupplungsreaktionen.

1-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-4-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-but-2-in

(301, Isomerengemisch)

Zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid in 50 ml THF (aus 2.6 g (24 mmol) Ethylbromid und 0.7 g (29 mmol) Magnesium) tropft man unter Rühren 2.6 g (20 mmol) 299a. Nach beendeter Ethanentwicklung läßt man die Lösung noch 10 min stehen. Die überstehende Lösung wird von nicht umgesetztem Magnesium unter Stickstoff abdekantiert. Anschließend gibt man 300 mg (3 mmol) Cu(I)-Chlorid zu und rührt 30 min lang, wobei sich das Kupfersalz des Propargylcycloheptatriens als feiner, zitronengelber Niederschlag abscheidet. Man gibt 3.4 g (18.4 mmol) 3-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien^{*} (160) in einer Portion unter Rühren zu, wobei sich das Gemisch erwärmt. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, kocht man 45 min lang rückfließend unter kräftigem Rühren. Die braune, klare Lösung wird in eine Lösung von 5.0 g NaCN und 20.0 g NH₄Cl in 100 ml Wasser gegossen, dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert, das Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Überschüss. 299a wird bei 10⁻² Torr durch Erwärmen mit dem Föhn entfernt. Der braune Rückstand wird an Kieselgel (30/5 cm) mit Petrolether (30/50) chromatographiert. Man eluiert zunächst 0.4 g nicht umgesetztes Bromid 254, anschließend 2.5 g 301 (58 %; 66 %, bez. auf umges. 254) als farbloses Öl. Auf der Säule bleiben beträchtliche Mengen an Verharzungsprodukten hängen. Das Produkt enthält in geringer Menge noch andere Isomere^{*}, die chromatographisch nicht abgetrennt werden konnten. Für die C/H-Analyse destilliert man im Kugelrohr bei 10⁻² Torr.

IR(Film): 3000,2950,2890,2870,2830,1620,1430,1395,1290,1010,735,700,680,645, 590 cm⁻¹.

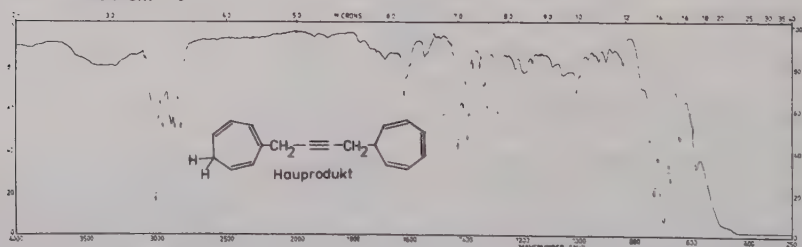


Abb. 149: IR-Spektrum von 301.

¹H-NMR: s. Abb. 49, S. 100.

C₁₈H₁₈ (234.3)

Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 91.98 H 8.06

* Das eingesetzte 3-Brommethyl-cyclohepta-1,3,5-trien ist nicht isomerenrein.

1,4-Dicycloheptatrienyl-but-2-in (287, Isomerengemisch)

a) Darstellung durch thermische Umlagerung:

Eine Lösung von 2.0 g (8.55 mmol) 301 in 30 ml Benzol wird in ein Bombenrohr gefüllt. Durch die Lösung läßt man 30 min lang einen schwachen Argonstrom perlen. Nach Zugabe von einer Spatelspitze Hydrochinon schmilzt man das Bombenrohr unter Argon ab und erhitzt 8 h lang auf 150°C. Das Thermolysat wird an Kieselgel (20/3 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:4 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält 1.3 g (65 %) 287 als farbloses Öl. Es handelt sich um ein komplexes Isomerengemisch mit 287 als Hauptprodukt.

b) Darstellung durch Kupplung:

Experimentelle Durchführung, eingesetzte Produktmengen und Aufarbeitung entsprechen der Darstellung von 1-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)-4-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-but-2-in. Es wird 299b, das Produktgemisch der thermischen Umlagerung von 299a, eingesetzt. Säulenchromatographische Aufarbeitung ergibt 0.3 g nicht umgesetztes 254 und 1.9 g 287 (55%; 63 %, bez. auf umgesetztes 254). Es handelt sich um ein Isomerengemisch. Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

IR(Film): 3250,2955,2870,2830,1620,1610,1545,1435,1425,1405,1385,1370,1340, 1290,1190,1010,845,730,700,645,585 cm⁻¹.

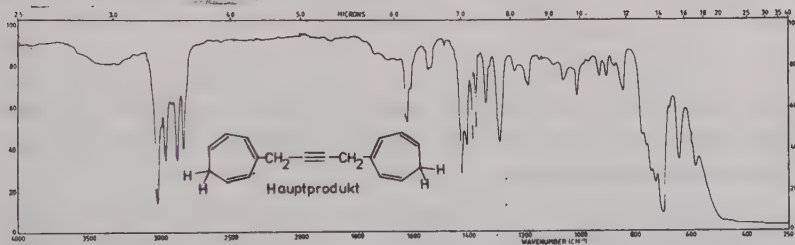


Abb. 150: IR-Spektrum von 287.

¹H-NMR: she. Abb. 50, S. 100.

1,4-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyliden)-but-2-in (285, Heptafulvadien)

Zu einer Suspension von 1.4 g (4.25 mmol) Trityltetrafluorborat (204) in 20 ml Methylencchlorid (über bas. Aluminiumoxid, Akt. I, filtriert) gibt man bei Raumtemperatur 400 mg (1.71 mmol) 287 und rührt intensiv unter Schutzgas. Nach 20 min fügt man 20 ml Petrolether(30/50) hinzu und läßt das Bistropyliumsalz absitzen. Nach Entfernen der überstehenden roten Lösung wäscht man den hellgelben Niederschlag zweimal mit 20 ml

Petrolether(30/50) und nimmt erneut in 20 ml Methylenchlorid auf. Man fügt in einer Portion 3.0 g (29.7 mmol) Triethylamin zu und rührt weitere 20 min. Das Methylenchlorid wird abgezogen und das überschüss. Triethylamin im Ölpumpenvakuum entfernt. Den braunen Rückstand nimmt man in wenig Ether auf und filtriert über Kieselgel (3/3 cm, Methylenchlorid). Braune Verharzungsprodukte bleiben auf der Säule hängen. Nach Einengen des Filtrats erhält man einen dunkelroten Feststoff, der in wenig Methylenchlorid gelöst wird und durch PSC unter Argon gereinigt wird (Kieselgel, Ether/Triethylamin/Petrolether(30/50) = 0.6:0.6:8.8). Aus der Zone mit $R_F = 0.6$ eluiert man mit Ether unter Argon 150 mg eines feinkristallinen, tiefroten Produkts. Umkristallisieren aus Ligroin(100) bei -60°C ergibt 135 mg (34 %) des Fulvalins 285 als blau-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen, die bei Raumtemperatur rasch, bei -60°C unter Argon innerhalb von Monaten in unlösliches, polymeres Material übergehen. Schmp. 111°C bei raschem Aufheizen in einer unter Argon abgeschmolzenen Kapillare. Die Zonen mit $R_F = 0.8$ und 0.3 enthalten Triphenylmethan bzw. Tritylalkohol.

UV: she. Abb. 55 und Tab. 13, S. 108.

IR(KBr): 3080,3020,3010,1575,1550,1395,1350,1240,920,855,820,785,735,555,540 cm^{-1} .

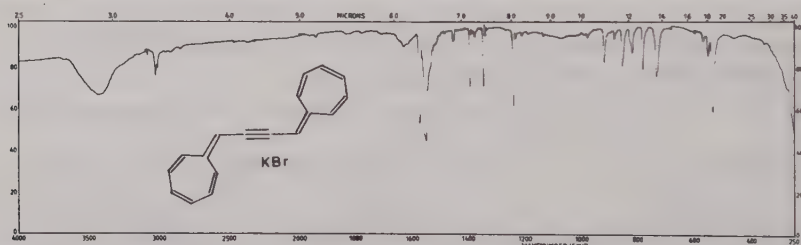


Abb. 151: IR-Spektrum von 285.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 51, S. 101.

MS(Probentemperatur: 80°C): $m/e = 231(\text{M}^+ + 1, 19 \%), 230(\text{M}^+, 100), 229(29), 228(85), 227(15), 226(15), 215(8), 213(3), 203(5), 202(16), 201(4), 200(4), 115(\text{M}^{2+}, 11), 114(5), 113(5)$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (230.3)

Ber. C 93.87 H 6.13

Gef. C 93.84 H 6.42

Versuche zur selektiven Hydrierung von 285 und 287

a) 285:

2, 5, 10 und 15 mg Lindlarkatalysator (182, 205) (Fa. Fluka AG, Art. Nr. 62145) werden in einer auf 15°C thermostatisierten Mikrohydrierapparatur (Fa. Daglef Patz AG, Typ: MYHY, Nr. TN 12) vorhydriert. Durch Beseitigung der Magnetsperre führt man anschließend 15.0 mg (0.065 mmol) 285 (abgewogen in einem Mikrotiegel) zu. Nach Verbrauch der berechneten Wasserstoffmenge (nach ca. 10, 5, 3 und 2 h) ist kein Abknicken des Kurvenverlaufs erkennbar. Die Chromatographie an einer Kühlmantelsäule bei -10°C (10/2 cm, bas. Aluminiumoxid, Akt. III, Ether/Petrolether(30/50) = 2:1) liefert ein laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum komplexes Gemisch von Produkten (1. Fraktion), die sich von Hydrierungen an den Doppelbindungen von 285 ableiten. Die zweite Fraktion enthält geringe Mengen an Edukt (ca. 2-4 mg). Im HPL-Chromatogramm (Kieselgel, Cyclohexan/Benzol(97:3), Detektor: $\lambda = 400 \text{ nm}$) der 1. Fraktion erkennt man mindestens 5 Komponenten. Dieselben Resultate erhält man bei der Hydrierung in Ether oder Methylenchlorid.

Nach Zusatz von 5, 20, 50 und 100 mg Chinolin (185, 186a) bzw. 5, 20, 100 und 200 mg 1,2-Bis(2-hydroxi-ethylthio)-ethan (Fa. Fluka AG, Art. Nr. 62150, Lindlar-Katalysatorzusatz zur selektiven Hydrierung) (186b) erfolgt die Wasserstoffaufnahme entsprechend der Menge dieser Zusätze wesentlich langsamer. Chromatographisch isoliert man jedoch ebenfalls nur das oben beschriebene Produktgemisch.

b) 287:

15 mg (0.065 mmol) 287 werden unter obigen Bedingungen in Gegenwart von 50 und 100 mg Lindlar-Katalysator hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge erfolgt sehr langsam (ca. 30 bzw. 16 h). Durch PSC (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1:4, $R_F = 0.7$) isoliert man ca. 15 mg eines Produktgemisches, das sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrierungen an den Cycloheptatrieneinheiten ableitet. Obige Experimente, durchgeführt mit 20 und 40 mg an Chinolin bzw. 1,2-Bis(2-hydroxi-ethylthio)-ethan als Zusatz, unterdrücken die Hydrierung vollständig.

1,6-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-hexa-2,4-diin (313a)

Zu einer Lösung von Ethylmagnesiumbromid in 25 ml THF (aus 0.65 g (6.0 mmol) Ethylmagnesiumbromid und 0.2 g (8.2 mmol) Magnesium) tropft man unter Rühren 0.65 g (5.0 mmol) 7-Propargylcyclohepta-1,3,5-trien (180) rasch zu. Nachdem die Ethanentwicklung nachgelassen hat, läßt man die warme Lösung noch 15 min stehen. Anschließend fügt man 100 mg (1.0 mmol) Cu(I)-Chlorid zu und rührt 20 min lang, wobei sich das gelbe, fein-

b) Darstellung durch thermische Isomerisierung von 313a:

Eine Lösung von 500 mg (1.93 mmol) 313a in 15 ml Benzol wird in ein Bombenrohr gefüllt und 15 min lang mit einem schwachen Argonstrom gesättigt. Das Bombenrohr wird unter Argon abgeschmolzen und 8 h lang auf 150°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen und an Kieselgel (15/2 cm) mit Ether/Petrolether(30/50) = 1:10 als Elutionsmittel chromatographiert. Man erhält ca. 230 mg (ca. 25 %) des umgelagerten Produkts. Das ¹H-NMR-Spektrum ist praktisch mit dem des nach a) anfallenden Isomerengemisches identisch.

IR(Film): 3020, 2960, 2880, 2830, 1625, 1430, 1410, 1380, 1340, 1280, 1190, 1065, 1010, 850, 780, 770, 755, 735, 705, 680, 650 cm⁻¹.

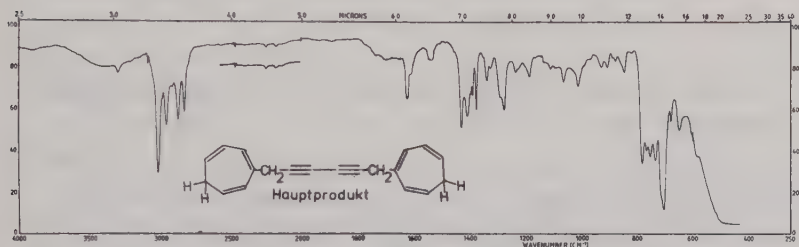


Abb. 153: IR-Spektrum von 313b.

¹H-NMR: siehe Abb. 53, S. 106.

C₂₀H₁₈ (258.3)

Ber. C 92.98 H 7.02

Gef. C 92.87 H 6.69

1,6-Di(cyclohepta-2,4,6-trienyliden)-hexa-2,4-dien (315)

2.1 g (6.4 mmol) Trityltetrafluoroborat (204) werden in 20 ml Methylenchlorid unter Stickstoff suspendiert. Unter Rühren gibt man 700 mg (2.7 mmol) 313b zu. Nach 20 min fügt man 20 ml Petrolether(30/50) hinzu, läßt das Bistropyliumsalz absitzen und entfernt die überstehende, braunrote Lösung. Der gelbe Niederschlag wird zweimal mit 20 ml Petrolether(30/50) gewaschen und erneut in 20 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zugabe von 5.0 g (59.5 mmol) Triethylanilin in einer Portion rührt man 20 min lang. Anschließend zieht man das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. ab und entfernt noch vorhandenes Triethylanilin im Ölpumpenvakuum. Der braune, schmierige Rückstand wird in Ether aufgenommen und über Kieselgel (3/3 cm, Ether) filtriert, wobei beträchtliche Mengen an braunen Verharzungsprodukten auf der Säule verbleiben. Nach Einengen des

Filtrats erhält man einen dunkelroten-Feststoff, der in wenig Methylenchlorid aufgenommen wird und zweimal durch PSC unter Argon gereinigt wird.

a) Abtrennung von Triphenylmethan: (Kieselgel, Triethylamin/Petrolether(30/50) = 1:4): Triphenylmethan: $R_F = 0.8$, 315 und Tritylalkohol: $R_F = 0.5$.

b) Abtrennung von Tritylalkohol (Kieselgel, Ether/Petrolether(30/50) = 1.5 : 8.5): 315: $R_F = 0.5$, Tritylalkohol $R_F = 0.3$.

Aus der rot gefärbten Zone eluiert man mit Ether unter Argon 135 mg feinkristallines 315. Umkristallisieren aus Ligroin(100) ergibt nach 12 h bei -30°C 120 mg (18 %) des Fulvalens als feine, violett-schwarze, metallisch glänzende Nadelchen, die bei 115°C (Zers.) schmelzen.

UV: she. Abb. 55 und Tab. 13, S. 108.

IR(CCl_4): 3090, 3035, 2920, 2850, 2100, 1685, 1640, 1480, 1400, 1350, 1240, 1095, 925, 885, 850, 670, 570, 530 cm^{-1} .

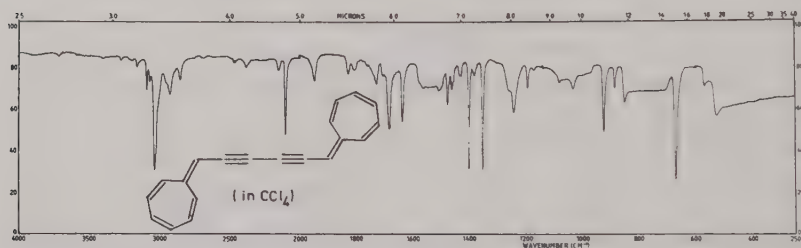


Abb. 154: IR-Spektrum von 315.

$^1\text{H-NMR}$: she. Abb. 54, S. 107.

MS(70 eV, Probertemperatur: 120°C): $m/e = 255(\text{M}^+ + 1, 22 \%), 254(\text{M}^+, 100), 253(14), 252(54), 250(12), 226(11), 152(9), 127(6), 126(8), 119(9)$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ (254.3)

Ber.	C 94.45	H 5.55
Gef.	C 94.55	H 5.43

7. LITERATUR

- 1) a E.Hückel, Z.Phys. 70, 204 (1931); 76, 628 (1937)
b E.Hückel, Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem. 43, 752 (1937)
c E.Hückel in Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Verlag Chemie, Berlin 1938
d A.Streitwieser, Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists, S. 256 ff, Wiley, New York, 1961
- 2) a R.Breslow und M.Oda, J. Am. Chem. Soc. 94, 4787 (1972) und frühere Arbeiten
b A.W.Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965)
- 3) W.v.E.Doering und L.H.Knox, J. Am. Chem. Soc. 76, 3203 (1954)
- 4) J.Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 68 (1901)
- 5) a H.E.Simmons, D.B.Chesnut und E.A.Lalancette, J. Am. Chem. Soc. 87, 982 (1965)
b E.A.Lalancette und R.E.Benson, J.Am. Chem. Soc. 85, 2853 (1963);
ibid. 87, 1941 (1965)
c T.J.Katz und P.J.Garratt, J. Am. Chem. Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964)
- 6) a F.Sondheimer, Pure Appl. Chem. 28, 331 (1971); Acc. Chem. Res. 5, 81 (1972)
b S.Masamune und N.Derby, Acc. Chem. Res. 5, 272 (1972)
c P.J.Garratt und K.Grohmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Auflage, Bd. III/4, S. 527, Thieme, Stuttgart 1972
- 7) D.M.G.Lloyd, in Carbocyclic Nonbenzoid Aromatic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1966
- 8) a S.Winstein, J.Sonnenberg und L. de Fries, J. Am. Chem. Soc. 81, 6523 (1959)
b S.Winstein, Quart. Rev. (London) 23, 141 (1969)
c R.C.Haddon, J. Org. Chem. 41, 3608 (1979)
- 9) G.A.Olah, J.S.Staral, R.J.Spear und G.Liang, J. Am. Chem. Soc. 97, 5489 (1975)
- 10) J.L.v.Rosenberg, Jr., J.E.Mahler und R.Pettit, J. Am. Chem. Soc. 84, 2842 (1962)
- 11) a P.Warner und S.Winstein, J.Am. Chem. Soc. 93, 1284 (1971)
b L.A.Paquette, M.J.Broadhurst, C.Lee und J.Clardy, J. Am. Chem. Soc. 94, 630, 632 (1972)
- 12) L.A.Paquette, S.V.Ley, S.G.Traynor, J.T. Martin und J.M.Geckle, J. Am. Chem. Soc. 98, 8162 (1976)
- 13) D.M.G.Lloyd, Carbocyclic Nonbenzoid Aromatic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1966
- 14) J.H.Day, Chem. Rev. 53, 167 (1963); E.D.Bergmann, in Progress in Organic Chemistry (J.W.Cook), Bd. 3, S. 81 ff, Butterworth, London 1955

- 15) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz, E.Sturm und K.H.Vöpel, *Angew. Chem.* 75, 35 (1963)
- 16) a P.Yates, *Advan. Alicyclic Chem., Fulvenes*, Bd.2, S. 60 ff, Academic Press, New York 1968
b E.D.Bergmann, *Chem. Rev.* 68, 41 (1968)
- 17) a A.Pullmann, B.Pullmann und P.Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 15, 757 (1948)
b C.Sandorfy, N.Q.Trinh, A.Laforque und R.Dandel, *J. Chem. Phys.* 46, 655 (1949)
- 18) a J.Thiele und H.Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* 348, 1 (1906)
b J.Thiec und J.Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956, 177; 1960, 1066
c E.Sturm und K.Hafner, *Angew. Chem.* 76, 862 (1964)
d D.Meuche, M.Neuenschwander, H.Schaltegger und H.U.Schlunegger, *Helv. Chim. Acta* 47, 1211 (1964)
- 19) a W.v.E.Doering und D.W.Wiley, *Tetrahedron* 11, 183 (1960)
b D.S.Matteson, J.J.Drysdale und W.H.Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2853 (1960)
- 20) a M.Neuenschwander und W.K.Schenk, *Chimia* 26, 197 (1972)
b W.K.Schenk, R.Kyburz und M.Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 58, 1099 (1975)
- 21) M.Neuenschwander und A.Frey, *Chimia* 28, 117 (1974); 29, 212 (1975)
- 22) a C.Ciabattoni und E.C.Nathan, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4766 (1969)
b M.Neuenschwander und W.K.Schenk, *Chimia* 29, 215 (1975)
c A.S.Kende und P.T.Izzo, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3587 (1964)
d T.Eicher, T.Pfister und M.Urban, *Chem. Ber.* 113, 424 (1980)
- 23) a M.J.S.Dewar und N.Trinajstić, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35, 3484 (1970)
b B.A.Hess, Jr. und L.J.Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 305 (1971)
- 24) a D.H.Lo und M.A.Whitehead, *Tetrahedron* 25, 2615 (1969);
J. Chem. Soc. B 1970, 480
b T.Nakajima, *Pure Appl. Chem.* 28, 219 (1978)
c A.Tajiri, N.Ohmicho und T.Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 2342 (1971)
d Z.Yoshida und T.Kobayaschi, *ibid.* 45, 316 (1972)
- 25) R.D.Brown, F.R.Burden und J.E.Kent, *J. Chem. Phys.* 49, 5542 (1968)
- 26) a F.Brogli, P.A.Clark, E.Heilbronner und M.Neuenschwander, *Angew. Chem.* 85, 414 (1973)
b E.Heilbronner, R.Gleiter, H.Hopf, V.Hornung und A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 54, 783 (1971)
- 27) a P.A.Straub, D.Meuche und E.Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 49, 517 (1966)
b H.L.Ammon und G.L.Wheeler, *J. Chem. Soc. D* 1971, 1032
- 28) A.Otter, H.Mühle, M.Neuenschwander und H.P. Kellerhals, *Helv. Chim. Acta* 62, 1626 (1979)

- 29) a H.Prinzbach, H.Knöfel und E.Woischnik, in: Proceedings Contribution to the International Symposium on Aromaticity, Pseudo-Aromaticity and Anti-Aromaticity, Jerusalem 1970, S. 269 ff
b H.Knöfel, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1970
c H.Prinzbach, Pure Appl. Chem. 28, 281 (1971)
e H.Prinzbach und E.Woischnik. Helv. Chim. Acta 52, 2472 (1969)
- 30) a W.v.E.Doering in : Theoretical Organic Chemistry, The Kekule-Symposium, 1. Aufl., S. 35, Butterworth, London 1959
b E.A.Matzner, Dissertation, Yale University 1958
- 31) a H.Prinzbach und W.Rosswog, Angew. Chem. 73, 543 (1961)
b H.Prinzbach und W.Rosswog, Tetrahedron Lett. 1963, 1217
c M.Neuenschwander und W.K.Schenk, Chimia 26, 194 (1972)
d W.K.Schenk, R.Kyburz und M.Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 58, 1099 (1975)
- 32) a Lit. 30a, S. 44
b T.Mukai, T.Nakazawa und K.Isobe, Tetrahedron Lett. 1968, 585
c W.M.Jones und C.L.Ennis, J. Am. Chem. Soc. 81, 5874 (1959)
d C.Mayor und W.M.Jones J.Org. Chem. 43, 4498 (1978)
e T.Asao, N.Morita und Y.Kitahara, Synth. Commun. 1972, 353
f M.Reiffen und R.W.Hoffmann. Tetrahedron Lett. 1978, 1107
- 33) a P.J.Garratt und K.A.Knapp, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1084
b M.Rabinovitz und A.Gazit, Tetrahedron Lett. 1972, 721, 3523
c M.Rabinovitz und A.Gazit, J. Chem. Res. 1978, 438
- 34) a H.Prinzbach und E.Woischnik, Angew. Chem. 81, 901 (1969)
b J.Murata, T.Nakazawa und M.Okazaki, Tetrahedron Lett. 1969, 1921
c Lit. 29c
d H.Prinzbach und E.Woischnik, Angew. Chem. 81, 901 (1969)
- 35) a L.Knothe, Privatmitteilung
b Lit. 29c
- 36) L.Knothe, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1969
- 37) a W.M.Jones, R.A. La Bar, U.H.Brinker und P.H.Gebert, J. Am. Chem. Soc. 99, 6379, (1977)
b P.H.Gebert, R.W.King, R.A. La Bar und W.M.Jones, ibid. 95, 2357 (1973)
- 38) P.D.Howes und F.Sondheimer, J.Org.Chem. 43, 2158 (1978)
- 39) G.M.Dilling und F.Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 93, 1977 (1971)
- 40) T.Asao, N.Morita, J.Ojima und M.Fujiyoshi, Tetrahedron Lett. 1978, 2795
- 41) a K.Takahashi und K.Tahase, Tetrahedron Lett. 1975, 245
b K.Takahashi, J.Oihawa und K.Tahase, Tetrahedron Lett. 1974, 1215
c K.Takahashi, F. Ishikawa und K.Tahase, Tetrahedron Lett. 1976, 4655

- 42) a H.Prinzbach, H.Berger und A.Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 77, 453 (1965)
b H.Prinzbach und E.Futterer in *Advances in Heterocyclic Chemistry*,
Vol. 7, S. 39
c D.L.Coffen, J.Q.Chambers, D.R.Williams, P.E.Garett und W.D.Canfield,
J. Am. Chem. Soc. 93, 2258 (1971)
d F.Wudl, G.M.Smith und E.J.Hufnagel, *J.C.S. Chem. Commun.* 1970, 1453.
e F.Wudl, P.Wobshall und E.J.Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 670 (1972)
f J.M.Fabre, M.Vigroux, E.Torreilles und L.Gival, *Tetrahedron Lett.* 1980, 607
g H.A.Staab, J.Ippen, C.Tao-Pen, C.Krieger und B.Starker, *Angew. Chem.*
92, 49, 51 (1980)
- 43) E.M.Engler, R.A.Craven, Y.Tankiewicz und B.A.Scott, *J.C.S. Chem. Commun.*
1976, 337
- 44) a J.P.Ferrais, D.O.Cowan, V.Walatka, Jr. und J.Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*
95, 948 (1973)
b T.E.Phillips, T.J.Kistenmacher, J.P. Ferrais und D.O.Cowan,
J.C.S. Chem. Commun. 1973, 471
c L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandmann, F.G.Yamagishi, A.F.Garito
und A.J.Heeger, *Solid State Commun.* 12, 1125 (1973)
- 45) a A.N.Bloch, D.O.Cowan, K.Bechgaard, R.E.Pyle, R.H.Banks und T.O.
Poehler, *Phys. Rev. Lett.* 34, 1561 (1975)
b Lit. 43
c .., *Acc. Chem. Res.* 12, 79 (1979)
- 46) a U.Mayer, H.Baumgärtel und H.Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5221
b J.P.Freeman und J.F.Hansen, *J.C.S. Chem. Commun.* 1972, 961
- 47) a H.Prinzbach und J.Rivier, *Helv. Chim. Acta* 53, 2201 (1970)
b H.Prinzbach ; J.Rivier und G.Englert, *Helv. Chim. Acta* 53, 2219 (1970)
c H.Prinzbach und J.Rivier, *Angew. Chem.* 79, 1101 (1967)
d H.Prinzbach und J.Rivier, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3713
e H.-D.Martin und D.Forster, *Angew. Chem.* 84, 65 (1972)
f W.Auge, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1970
g R.C.Cookson, J.Dance und M.Godfrey, *Tetrahedron* 24, 1529 (1968)
- 48) a E.D.Brown, R.Clarkson, T.J.Leeny und G.E.Robinson, *J.C.S. Chem.
Commun.* 1974, 642
b E.D.Brown und T.J.Lilley, *J.C.S. Chem. Commun.* 1975, 39
c E.D.Brown, R.Clarkson, T.J.Leeny und G.E.Robinson, *J.C.S., Perkin I*,
1978, 1507

- 49) a K.Ziegler und K.Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955)
b K.Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957)
c K.Hafner, Angew. Chem. 67, 302 (1955)
d K.Hafner et.al., Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1969)
- 50) K.Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963)
- 51) Lit. 29a, b, c
- 52) a H.Prinzbach und H.Sauter, Angew. Chem. 84, 115 (1972)
b H.Prinzbach und H.Knöfel, ibid. 81, 900 (1969)
c R.E.Davis, W.Henslee, A.Gazza, H.Knöfel und H.Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1974, 2823
d Lit. 63
- 53) W.v.E.Doering und G.Schröder, zitiert von R.B.Woodward in Aromaticity, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, S.246, 1967
- 54) a H.Prinzbach, Pure Appl. Chem. 28, 281 (1971)
b H.Prinzbach, Nachr. Chem. Techn. 20, 92 (1972)
- 55) H.Prinzbach und H.W.Schneider, Angew. Chem. 85, 1112 (1973)
- 56) H.Prinzbach, L.Knothe und H.W.Schneider, Angew. 85, 1113 (1973)
- 57) a H.Sauter und H.Prinzbach, Angew. Chem. 84, 297 (1972)
b H.Sauter, B.Gallenkamp und H.Prinzbach, Chem. Ber. 110, 1383 (1977)
- 58) a H.Prinzbach, H.Babsch und D.Hunkler, Tetrahedron Lett. 1978, 649
b H.Bingmann, A.Beck, H.Fritz und H.Prinzbach, Chem. Ber. in Vorbereitung
- 59) H.Bingmann, L.Knothe, D.Hunkler und H.Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1979, 4053
- 60) a R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969)
b Nguyen Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
c M.J.S.Dewar, Angew. Chem. 83, 859 (1971)
d I.Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley, New York, 1976
e G.Kaupp, The Woodward-Hoffmann-Rules and Therafter, Krause-Druck, Umkirch, 1975
- 61) J.Michl und R.M.Jensen, Privatmitteilung
- 62) K.V.Scherer, Jr., J.Am.Chem.Soc. 85, 1550 (1963)
- 63) H.Sauter, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1973
- 64) K.Hafner, Privatmitteilung
- 65) M.Schäfer-Ridder, A.Wagner, M.Schwamborn, H.Schreiner, E.Devrout und E.Vogel, Angew..Chem. 90, 894 (1978)
- 66) H.Fischer und H.Fischer, Tetrahedron 25, 955 (1969)
- 67) R.Kuhn und H.Fischer, Chem. Ber. 93, 2285 (1960)
- 68) a R.Kuhn und A.Winterstein, Helv. Chim.Acta 11, 116 (1928)
b T.Severin und J.Schnabel, Chem. Ber. 102, 1707 (1969)

- 68) c W.Stilz und H.Pommer, Ger. 1.092.472, Nov. 10., 1960
- 69) K.Alder, H.Betzing und K.Heinbach, Liebigs Ann. Chem. 638, 187 (1960)
- 70) a F.G.Fischer und K.Löwenberg, Chem. Ber. 66, 665 (1933)
b P.Karrer, C.H.Eugster und S.Perl, Helv. Chim. Acta 32, 1013 (1949)
- 71) a J.Hambrecht und E.Müller, Liebigs Ann. Chem. 1977, 387
b J.Hambrecht, H.Straub und E.Müller, Chemiker-Ztg. 100, 91 (1976)
- 72) a J.L.Ripoll, A.Rouessac und F.Rouessac, Tetrahedron 34, 19 (1978)
b M.Oda, N.Fukazawa und Y.Kitahara, Tetrahedron Lett. 1977, 3277
- 73) a R.Kyburz, H.Schaltegger und M.Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 54, 1037 (1971)
b M.Neuenschwander und R.Iseli, Helv. Chim. Acta 60, 1061 (1977)
c M.Neuenschwander, P.Bigler, K.Christen, R.Iseli, R.Kyburz und H.Mühle, Helv. Chim. Acta 61, 2047 (1978)
d P.Bigler, S.Schönholzer und M.Neuenschwander, ibid. 61, 2059 (1978)
e P.Bigler und M.Neuenschwander, ibid. 61, 2165 (1978)
- 74) H.Kröper in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 707, Thieme, Stuttgart 1965, dort weitere Literatur
- 75) E.Bacocchi, S.Clementi und G.V.Sebastiani, J.C.S. Chem. Commun. 1975, 875
- 76) a G.Kreze, G.Schulz und H.Walz, Liebigs Ann. Chem. 666, 45 (1963)
b H.Gross und E.Höft, Angew. Chem. 79, 358 (1967)
c E.J.Corey, N.M.Weinshenker, T.K.Schaaf und W.Huber, J.Am. Chem. Soc. 91, 5675 (1969)
- 77) a R.M.Carlson und R.K.Hill, Org. Syn., Vol. 50, S. 24
b W.Reppe, O.Schlichting, K.Klages und T.Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)
- 78) A.Roedig in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 80, 125, Thieme, Stuttgart 1960, dort weitere Literatur
- 79) E.H.Farmer, C.D.Lawrence und J.F.Thorpe, J.Chem. Soc. 1928, 729
- 80) W.Simon und T.Clerk, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Akad. Verlagsanstalt, Frankfurt/M 1967
- 81) a L.Zechmeister in Cis-trans-Isomeric Carotenoids, Vitamins A and Arylpolyenes, Springer-Verlag, Wien 1962
b L.Zechmeister, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 18, 223 (1960)
c C.W.Spangler, J. Org. Chem. 31, 346 (1966)
- 82) a K.Reppe in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd.V/1d, S. 13, Thieme, Stuttgart 1972
b L.Pauling, Chem. Org. Naturstoffe 3, 203 (1939)
- 83) M.Traetteberg, Acta Chem. Scand. 22, 628 (1968)
- 84) M.Traetteberg, Acta Chem. Scand. 22, 2294 (1968)

- 85) a A.Hartel, Z. anal. Chem. 206, 188 (1964)
b H.H. Inhoffen, F. Bohlmann und G. Rummet, Liebigs Ann. Chem. 571, 75 (1951)
c Lit. 81b
- 86) a R. Hollenstein, W.v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 56, 847 (1973)
b Lit 28
- 87) a U. Schwieter, G. Englert, N. Digassi und W. Vetter, Pure Appl. Chem. 20, 365 (1969)
b W. Vetter, G. Englert, N. Digassi und U. Schwieter, Carotenoids, S. 275, Hergb. Otto Isler, Birkhäuser Verlag 1971
c L.M. Jackmann und S. Sternhell in Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 71, Pergamon Press, Oxford 1969
- 88) M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, Helv. Chim. Acta 47, 1022 (1964)
- 89) P. Albritsen und R.K. Harris, Acta Chem. Scand. 27, 1875 (1973)
- 90) a M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, Helv. Chim. Acta 46, 1760 (1963)
b J.C. Wood, R.M. Elotson und D.M. Saunders, Anal. Chem. 30, 1339 (1958)
c J.H. Day und R. Jenkins, J. Org. Chem. 23, 2039 (1958)
d J. Thiec und J. Wiemann, Bull. Soc. Chim. Fr. 1958, 207
e Lit. 88
- 91) a W.H. Rastetter, J. Am. Chem. Soc. 98, 6350 (1976)
b E. Francotte, R. Merenyi und H.G. Viehe, Angew. Chem. 90, 991 (1978)
c E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967)
d M. Sasaoka und H. Hart, J. Org. Chem. 44, 368 (1979)
- 92) a R.M. De Marinis und G.A. Bechthold, J. Am. Chem. Soc. 91, 6525 (1969)
b A.M. Jeffrey, H.J.C. Yeh, D.M. Jerina, R.M. De Marinis, C.H. Forster, D.E. Piccolo und G.A. Bechthold, J. Am. Chem. Soc. 96, 6929 (1974)
- 93) R. Schuchardt, Dissertation, Universität Köln 1967
- 94) T.C. Bruice und P.Y. Bruice, Acc. Chem. Res. 9, 378 (1976)
- 95) S.G. Davies und G.H. Whitham, J.C.S. Perkin I 1977, 1346
- 96) T. Netscher, Privatmitteilung
- 97) a E. Vogel, H.M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner und. J. Lex, Angew. Chem. 92, 43 (1980)
b E. Vogel, R. Feldmann und H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941
- 98) E. Vogel, D. Beermann, E. Balci und H.-J. Altenbach, Tetrahedron Lett. 1976, 1167
- 99) W. Wagemann, M. Iyoda, H.M. Deger, J. Sombroek und E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978)

- 100) G.Spitteler in Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 270, Verlag Chemie 1966
- 101) a R.K.Summerbell und R.R.Unhoeffter, J. Am. Chem. Soc. 61, 3016 (1939)
b R.J.Meltzer, A.D.Lewis und A.Fishman, J. Org. Chem. 24, 1763 (1959)
- 102) R.K.Summerbell und L.N.Bauer, J. Am. Chem. Soc. 58, 759 (1936)
- 103) a C.A. 51, 15584 e (1957)
b Brit. 768 083, Feb. 13, 1957
- 104) a H.H.Inhoffen, F.Bohlmann, H.-J.Adag, S.Bark und G.Leibner, Liebigs Ann. 573, 1 (1951)
b W.Kühn und H.Landolt, Helv. Chim. Acta 34, 1900, 1921 (1951)
- 105) B.Pullman und G.Berthier, C.R.Acad. Sci. 229, 717 (1949)
- 106) H.Stegemeier, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 612 (1969)
- 107) H.G.Unger, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1971
- 108) a I.H.Merz, P.A.Straub und E.Heilbronner, Chimia 19, 302 (1965)
b A.D.Mebane, J. Am. Chem. Soc. 74, 5227 (1952)
c F.Sondheimer, D.A.Ben-Ephraim und R. Wolorsky, J. Am. Chem. Soc. 83, 1675 (1961)
- 109) H.Meister, Chem. Ber. 96, 1688 (1963)
- 110) W.Ziegenbein, Chem. Ber. 98, 1427 (1965)
- 111) a T.D.Goldfarb und Lars Lindquist, J. Am. Chem. Soc. 89, 4588 (1967)
b P.Patta, T.D.Goldfarb und R.S.Boiken, J. Am. Chem. Soc. 91, 5429 (1969)
- 112) W.v.E.Doering und W.R.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 113) R.Huisgen, A.Dahmen und H.Haber, Tetrahedron Lett. 1969, 1461, 1465
- 114) E.N.Marvell, J.Seubert, G.Vogt, G.Zimmer, G.Moy und J.R.Siegmann, Tetrahedron 34, 1323 (1978)
- 115) R.Huisgen, G.Boche, A.Dahmen und W.HechtI, Tetrahedron Lett. 1968, 5215
- 116) a H.Hoever, Tetrahedron Lett. 1962, 255
b T.S.Cantrell und J.V.Silverton, J. Org. Chem. 44, 4477 (1979)
c R. Anet, Tetrahedron Lett. 1961, 720
d S.J.Harris und D.M.R.Walton, Tetrahedron 34, 1037 (1978)
e T.S.Cantrell, J. Am. Chem. Soc. 92, 5480 (1970)
- 117) H.Bingmann, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1978
- 118) A.Beck, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1979
- 119) a T.J.Katz und W.Slusarek, J. Am. Chem. Soc. 101, 4259 (1979)
b T.J.Katz und W.Slusarek, ibid. 102, 1058 (1980)
- 120) a J.Wolinsky und R.B.Login, J. Org. Chem. 37, 121 (1972)
b H.Meier, E.Müller und H.Suhr, Tetrahedron 23, 3713 (1967)
- 121) E.Sturm, Dissertation, Universität München 1964

- 122) R.D.Bushick, J.Org. Chem. 35, 2929 (1975)
- 123) G. le Guillanton, Bull. Chem. Soc. Fr. 1963, 611, 620, 630
- 124) a J.J.Gojewski und C.J.Cavender, Tetrahedron Lett. 1971, 1057
b R.Kaiser und K.Hafner, Angew. Chem. 82, 877 (1970); 85, 361 (1973)
- 125) a H.Prinzbach und H.-J.Herr, Angew. Chem. 84, 117 (1972)
b H.-J.Herr, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1972
- 126) T.J.Katz, H.Rosenberger und R.K.O'Hara, J. Am. Chem. Soc. 86, 249 (1964);
84, 865 (1962)
- 127) a K.W.Egger, Helv. Chim. Acta 51, 422 (1968)
b H.Bross, R.Schneider und H.Hopff, Tetrahedron Lett. 1979, 2129
c M.J.S.Dewar und M.C.Kohn, J. Am. Chem. Soc. 94, 2699 (1972)
- 128) a R.Huisgen und W.E.Konz, J. Am. Chem. Soc. 92, 4102 (1970)
b W.E.Konz, W.Hecht und R.Huisgen, ibid. 92, 4104 (1970)
c R.Huisgen, W.E.Konz und G.E.Gream, ibid. 92, 4105 (1970)
d G.Schröder, G.Kirsch, J.F.M.Oth, R.Huisgen, W.E.Konz und U.Schnegg,
Chem. Ber. 104, 2405 (1971)
- 129) K.Hafner, H.J.Lindner und W.Ude, Angew. Chem. 91, 173, 175 (1979)
- 130) M.Jones, Jr. und L.O.Schwab, J. Am. Chem. Soc. 90, 6549 (1968)
- 131) a R.Criegee und R.Askani, Angew. Chem. 80, 531 (1968)
b J.H.Bollinger und G.A.Olah, J. Am. Chem. Soc. 91, 3380 (1969)
c A.Roedig, G.Bonse und R.Hehn, Chem. Ber. 106, 2156 (1973)
- 132) P.J.Garratt und S.B.Neoh, J. Org. Chem. 44, 2667 (1979)
- 133) K.Burger und F.Hein, Liebigs Ann. 1979, 133, dort weitere Literatur
- 134) H.Babsch und H.Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1978, 645
- 135) a O.Isler, M. Montafon, R.Rüegg und P.Zeller, Helv. Chim. Acta 39, 259 (1956)
b H.Gutmann und H.Lindlar in Chemistry of Acetylenes, S. 361, Marcel Dekker,
New York 1969
c W.Franke, R.Kraft und K.Kosswig in Newer Methods of Preparative Organic
Chemistry, Vol. II, S. 22, Academic Press, London 1963
d S.F.Martin, Synthesis 1979, 633
e G.Wittig, H.D.Frommelt und P.Suchanek, Angew. Chem. 75, 978 (1963)
f G.Wittig und H.D.Frommelt, Chem. Ber. 97, 3548 (1964)
- 136) W.S.Wadsworth, Jr. und W.D.Emmons, Org. Syn., Vol. 5, S. 547
- 137) Übersicht: a: K.Reppe in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-
Müller), 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 181 ff, Thieme, Stuttgart 1972
b S.S.Pizey in Synthetic Reagents, Bd. II, S. 143 ff
- 138) L.Crombie, J. Chem. Soc. C, 2477 (1969)

- 139) a C.Szantay, L.Töke und P.Kolonits, J. Org. Chem. 31, 1447 (1966)
b L.J.Zakharina und J. Khorlina, Tetrahedron Lett. 1962, 619
- 140) a R.H.Wollenberg und R.Peries, Tetrahedron Lett. 1979, 297
b R.H.Wollenberg, ibid. 1978, 717
- 141) H.Babsch, H.Fritz und H.Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1975, 4677
- 142) H.Prinzbach, H.Babsch und H.Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129
- 143) a J.B.Carlton, R.H.Levin und J.Clarly, J. Am. Chem. Soc. 98, 6068 (1967)
b J.B.Carlton und R.H.Levin, Tetrahedron Lett. 1976, 3761
c P.Warner und S.-C.Chang, ibid. 1979, 4141
- 144) a M.Christl, G.Freitag und G.Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2307, 2320 (1978)
b M.Christl, U.Heinemann und W. Kristof, J. Am. Chem. Soc. 97, 2299 (1975)
c M.J.S.Dewar und S.Kirschner, ibid. 97, 2931 (1975)
- 145) She. z.B.:
a K.Fujiata, T.Nakamura, M.Matsui und T.Shono, Tetrahedron Lett. 1975, 2441, 4385
b L.A.Paquette, Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971)
c L.A.Paquette und R.T.Taylor, J. Am. Chem. Soc. 99, 5708 (1977)
d W.G.Dauben, A.J.Kielbania, Jr. und K.N.Raymond, ibid. 95, 7166 (1973)
- 146) a H.Prinzbach und H.-J.Herr, Angew. Chem. 84, 117 (1972)
b H.Prinzbach und H.-J.Herr, ibid. 84, 113 (1972)
c H.-J.Herr, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1972
d H.Prinzbach und H.Sauter, Tetrahedron Lett. 1974, 3049; Angew. Chem. 84, 115 (1972)
- 147) a P.Senise und F.Levi, Anal. Chim. Acta 30, 422 (1964)
b W.G.Dauben und A.J.Kielbania, Jr., J. Am. Chem. Soc. 93, 7345 (1971)
c H.D.Scharf, J.Fleischhauer, H.Leismann und R.Weitz, Angew.Chem. 91, 700 (1979)
- 148) R.Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 83, 2806 (1961)
- 149) a R.S.Liu und Y.Butt, ibid. 93, 1532 (1971)
b N.C.Baird und R.M.West, ibid. 93, 4427 (1971)
- 150) a D.Meuche, B.B.Molloy, D.H.Reich und E.Heilbronner, Helv. Chim. Acta 46, 2483 (1963)
b D.J.Bertelli, T.G.Andrews, Jr. und P.O.Crews, J. Am. Chem. Soc. 91, 5286 (1969)
- 151) a R.W.Hoffmann und R.Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969)
b R.P.G.Gassmann und S.Patton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968)
c P.P.Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961)
- 152) L.Brandsma in Preparativ Acetylenic Chemistry, S. 109, 168, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1971

- 153) a K.Eiter und H.Oedinger, Liebigs Ann. Chem. 682, 62 (1965)
b E.J.Corey und R.A.Ruden Tetrahedron Lett. 1973, 1495
c A.J.Rudinskas, T.L.Hullar und R.L.Salvador, J. Org. Chem. 42, 2771 (1977)
- 154) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl.,
Bd. V/2a, S. 321, Thieme, Stuttgart 1977, dort weitere Literatur
- 155) a Lit. 152, 109
b Lit. 152, 110, 137
c Lit. 68, 80, 152
- 156) A.W.Johnson, Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971)
- 157) Lit. 152, 69
- 158) M.Oda und Y.Kitahara, Chem. Ind. (London) 1969, 920
- 159) a K.Eiter, F.Lieb, H.Disselinkötter und H.Oedinger, Liebigs Ann. Chem. 1978,
658
b H.Bross, R.Schneider und H.Hopf, Tetrahedron Lett. 1979, 2129
- 160) S.Kuroda, M.Oda und Y.Kitahara, Angew. Chem. 85, 93 (1973)
- 161) a H.Esterbauer und W.Weger, Monatsh. Chem. 98, 1994
b H.B.Henbest, E.R.H.Jones und I.M.S.Walls, J. Chem. Soc. 1950, 3649
- 162) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl.,
Bd. V/2a, S. 667, Thieme, Stuttgart 1977
- 163) M.Funamizu, H.Kurihara und Y.Kitahara, Tetrahedron Lett. 1976, 251
- 164) M.E.Volpin, J.S.Akhrem und D.M.Izvest, Akad. Nauk. USSR Otdel. Khim.
Nauk. 1957, 1501
- 165) a J.E.Mc Murry und M.P.Fleming, J. Am. Chem. Soc. 96, 4708 (1974)
b J.E.Mc Murry und M.P.Fleming, J. Org. Chem. 41, 896 (1976)
c J.E.Mc Murry und K.L.Kees, J. Org. Chem. 42, 2655 (1977)
- 166) a R.M.Kellog, S.Wassenaar und J.Buter, Tetrahedron Lett. 1970, 4689
b K.-H.Lehr, Dissertation, Universität Freiburg i. Br. 1980
- 167) T.Mukaiyama, T.Sato und J.Hanna, Chem. Lett. 1973, 1041
- 168) D.Lenoir, Synthesis 1977, 553
- 169) S.Danilov in Preparation of Organic Intermediates, S. 174, John Wiley&Sons,
New York 1951
- 170) Autorenkollektiv, Organikum, 11. Aufl., S. 484, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1972
- 171) J.Dole, J.Chem. Soc. 1961, 910
- 172) E.Seymour und J.M.J.Fréchet, Tetrahedron Lett. 1976, 1149, 3669
- 173) a M.Schlosser und P.Weis, Synthesis 1970, 257
b A.Collet, Synthesis 1973, 664
c D.C.Wigfield, Tetrahedron 35, 449 (1979)

- 174) F.A.L.Anet, J. Am. Chem. Soc. 84, 747 (1962)
- 175) a G.Grunk und F.W.Eastwood, Aust. J. Chem. 17, 1392 (1964)
b J.S.Josan und F.W.Eastwood, Aust. J. Chem. 21, 2013 (1968)
- 176) G.H.Whitham, J.C.S. Chem. Commun. 1968, 1593
- 177) a L.Crombie, Quart. Rev. (London) 1952, 101
b R.P.Linstead, L.N.Owen und R.F.Webb, J. Chem. Soc. 1953, 1218
c L.F.Fieser und M.Fieser in Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1, S. 1089 Wiley, New York 1967
d J.K.N.Jones und J.L.Thomson, Can. J. Chem. 35, 955 (1957)
e R.S.Tipson und A.Cohen, Carbohydrat Research 1, 339 (1965)
- 178) J.W.Cornforth, R.H.Cornforth und W.S.Johnson, J. Chem. Soc. 1959, 112, 2539
- 179) S.E.Creasy und R.D.Guthrie, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 801
- 180) P.L.Pauson, G.H.Smith und J.H. Valentine, J. Chem. Soc. C, 1064 (1967)
- 181) D.J.Bertelli, C.Golino und D.L.Dreyer, J. Am. Chem. Soc. 86, 3329 (1964)
- 182) a H.Lindlar, Helv. Chim. Acta 35, 446 (1952)
b H.v.Bachel und H.Bahr in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 470, Thieme, Stuttgart 1970
c V.Jäger und U.Niedballa in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 336, 956, Thieme, Stuttgart 1977
d A.S.Arora und I.K.Ugi in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1b, 775, Thieme, Stuttgart 1972
- 183) H.H.Inhoffen, F.Bohlmann und G.Rummet, Liebigs Ann. Chem. 571, 75 (1951)
- 184) a S.H.Harper und R.J.D.Smith, J. Chem. Soc. 1955, 1512
b S.Siegel und J.R.Coziert, J. Org. Chem. 40, 3594 (1975)
- 185) H.Lindlar und R.Dubuis, Org. Syn. Vol. V, 880
- 186) a A.Steenhoek, B.H. v. Wiyngaarden und H.J.J.Pabon, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 961 (1971)
b United Kingdom Patent Spezifikation, No. 1.051.003
- 187) a E.Winterfeld, Synthesis 1975, 617
b J.J.Eisch und W.C.Kaska, J. Am. Chem. Soc. 88, 2213 (1966)
c J.J.Eisch und M.W.Foxton, J. Org. Chem. 36, 3520 (1971)
- 188) E.C.Ashby, J.J.Lin und A.B.Goel, J. Org. Chem. 43, 757 (1978)
- 189) R.M.Hoskinson, Aust. J. Chem. 1970, 399
- 190) a M.Tamara und J.Kochi, Synthesis 1971, 303
b M.Tamara und J.Kochi, J. Am. Chem. Soc. 93, 1488 (1971)
c K.Tamao, M.Zembayashi, Y.Kiso und M.Kumoda, J. Organomet. Chem. 55, C 91 (1973)

- 191) J.G.Duboudin und B.Jousseume, J. Organomet. Chem. 162, 209 (1978)
- 192) a J.F.Normant, G.Cahiez, C.Chuit und J.Villieras, J. Org. Chem. 43, 1279 (1978); J. Am. Chem. Soc. 100, 2252 (1978)
b J.K.Crandall und F.Collonges, J.Org. Chem. 41, 4089 (1976)
c A.Marfat, P.R.Mc Guirk und P.Helquist, J.Org. Chem. 44, 3888 (1979)
- 193) C.Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 137 (1870)
- 194) G.Eglinton und A.R.Galbraith, J. Chem. Soc. 1959, 889
- 195) W.Chodkiewicz und P.Cadiot. Compt. Rend. 241, 1055 (1955)
- 196) a Lit. 82a, S. 28
b M.Pestemer und D.Brück in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. 111/2, S. 650 ff, Thieme, Stuttgart 1955
- 197) E.Vogel, Privatmitteilung
- 198) G.L. McMullen, Privatmitteilung
- 199) A.Beck, unveröffentlichte Ergebnisse
- 200) H.Kröper in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl., Bd. VI/3, S. 707, 710, Thieme, Stuttgart 1965
- 201) G.Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2.Aufl., Bd.2, S. 959, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart
- 202) D.Hunkler, Privatmitteilung
- 203) W.M.Bandaranayake, J.E.Banfield, D.S.C.Black, G.D.Fallou und B.M. Gatehouse, J.C.S. Chem. Commun. 1980, 162
- 204) H.J.Dauben, J. Org. Chem. 25, 1442 (1960)
- 205) L.Fieser und M.Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol.1, S. 560,
- 206) B.L.Sondengam, G.Charles und T.M.Akam, Tetrahedron Lett. 1069 (1980)
- 207) T.Severin und H.Pehr, Chem. Ber. 112, 3559 (1979)
- 208) J.M.Birmingham, Adv. Organomet. Chem. 2, 386 (1964), dort weitere Literatur
- 209) P.E.Verkaide, S.P.Klesney, L.C.Cross, G.M.Dyson, K.L.Loening, N.Lozac'h, H.S.Nutting, J.Ridaudy und S.Veibel, J. Org. Chem. 35, 2849 (1970)

Lebenslauf

5. September 1951	in Röttenberg (Krs. Rottweil) geboren als Sohn des Ziegeleibesitzers Richard Schweikert und seiner Ehefrau Elsa, geb. Armbruster
1958 – 1962	Besuch der Volksschule in Röttenberg
1962 – 1970	Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Schramberg
Juni 1970	Reifeprüfung
Oktober 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.
November 1972	Diplom-Vorprüfung
Juli 1975	Diplom-Hauptprüfung
September 1975 – März 1976	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Prinzbach
Mai 1976 – Juni 1980	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Prinzbach. Während dieser Zeit wurde ich als wiss. Hilfskraft und wiss. Angestellter im Grundpraktikum für Lehramtskandidaten und Biologen eingesetzt.

O. S.

